

José Rodríguez Fernández

**ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO Y
EXPERIMENTAL DE LAS EMISIONES
Y PRESTACIONES DE UN MOTOR
TRABAJANDO CON BIODIESEL**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
978-84-8427-591-6



Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2008



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
DEPARTAMENTO DE MECÁNICA APLICADA E INGENIERÍA DE PROYECTOS
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

**ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO Y
EXPERIMENTAL DE LAS EMISIONES Y
PRESTACIONES DE UN MOTOR
TRABAJANDO CON BIODIESEL**

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR
José Rodríguez Fernández

DIRIGIDA POR
Dr. Magín Lapuerta Amigo

Junio, 2007

ÍNDICE.

1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS DEL BIODIESEL.....	2
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	6
1.3. ANTECEDENTES.	7
1.4. OBJETIVOS.	8
1.5. ESTRUCTURA DE ESTA TESIS.	9
1.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 1.....	10
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES.	13
2.1. INTRODUCCIÓN.....	13
2.2. DENSIDAD.	15
2.3. MÓDULO DE ELASTICIDAD Y VELOCIDAD DEL SONIDO.	19
2.4. VISCOSIDAD.	21
2.5. LUBRICIDAD.	25
2.6. CURVA DE DESTILACIÓN.	28
2.7. PODER CALORÍFICO.	31
2.8. NÚMERO DE CETANO.	35
2.9. PROPIEDADES DE FLUJO EN FRÍO.	41
2.10. ESTABILIDAD.....	49
2.10.1. Introducción.....	49
2.10.2. Tipos de estabilidad.....	50
2.10.3. Mecanismo químico del proceso de oxidación.	52
2.10.4. Índices y ensayos relacionados con la estabilidad del biodiesel.	55
2.10.4.1. Introducción.	55
2.10.4.2. Parámetros de composición.	55
2.10.4.3. Medida de productos primarios de la oxidación.....	59
2.10.4.4. Medida de productos secundarios de la oxidación.	59
2.10.4.5. Medida de propiedades físicas.	61
2.10.4.6. Métodos de medida de la resistencia a la oxidación.....	61
2.10.5. Antioxidantes.	64
2.10.6. Consecuencias de la pérdida de estabilidad del biodiesel sobre la operación del motor.....	68
2.11. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 2.....	72
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: PRESTACIONES Y EMISIONES..	85
3.1. INTRODUCCIÓN.....	85
3.2. PRESTACIONES.....	86

3.2.1. Potencia.	86
3.2.2. Consumo específico de combustible.	91
3.2.3. Rendimiento efectivo.	95
3.3. DIAGNÓSTICO DE LA COMBUSTIÓN.	99
3.4. EMISIONES.	105
3.4.1. Óxidos de nitrógeno.	105
3.4.1.1. Efecto del biodiesel.	105
3.4.1.2. Causas del incremento de NO_x con biodiesel.	109
3.4.1.3. Efecto de las características del biodiesel en la emisión de NO_x	114
3.4.1.4. Medidas propuestas para eliminar el efecto del biodiesel en la emisión de NO_x	115
3.4.1.5. Resumen del apartado.	118
3.4.2. Opacidad del humo y partículas.	119
3.4.2.1. Composición de las partículas diesel.	119
3.4.2.2. Efecto del biodiesel en la emisión de hollín, opacidad y masa total de partículas.	120
3.4.2.3. Causas del descenso de material particulado con biodiesel.	125
3.4.2.4. Influencia de las características del biodiesel.	128
3.4.2.5. Distribución de tamaños de partículas.	129
3.4.2.6. Efecto del biodiesel en la distribución de tamaños de partículas.	130
3.4.2.7. Resumen del apartado.	133
3.4.3. Hidrocarburos totales (THC).	134
3.4.3.1. Efecto del biodiesel en la emisión de hidrocarburos totales.	134
3.4.3.2. Causas del descenso de la emisión de hidrocarburos totales con biodiesel.	138
3.4.3.3. Influencia de las características del biodiesel.	139
3.4.3.4. Resumen del apartado.	141
3.4.4. Monóxido de carbono (CO).	141
3.4.4.1. Efecto del biodiesel en la emisión de monóxido de carbono.	141
3.4.4.2. Causas del descenso de la emisión de monóxido de carbono con biodiesel.	144
3.4.4.3. Influencia de las características del biodiesel.	145
3.4.4.4. Resumen del apartado.	146
3.4.5. Emisiones y efectos no regulados.	147
3.4.5.1. Introducción.	147
3.4.5.2. Compuestos aromáticos y poliaromáticos (PAH).	148
3.4.5.3. Compuestos oxigenados.	152
3.4.5.4. Otros hidrocarburos.	155
3.4.5.5. Efecto tóxico y mutagénico.	156
3.4.5.6. Resumen del apartado.	157
3.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3.	158
4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.	171
4.1. INTRODUCCIÓN.	171
4.2. MEDIDA DE PROPIEDADES DE COMBUSTIBLES.	171
4.2.1. Cromatógrafo para determinación de ésteres.	171
4.2.2. Densímetros.	171

4.2.3. Viscosímetros.	172
4.2.4. Bomba calorimétrica.	172
4.2.5. Destilador.	173
4.2.6. Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF).	173
4.2.7. Acidez.....	174
4.3. INSTALACIÓN DEL ENSAYO EN MOTOR.....	174
4.3.1. Esquema general de la instalación.	174
4.3.2. Motor.	175
4.3.3. Freno.....	176
4.3.4. Instrumentación y control.	176
4.3.4.1. Temperaturas y presiones medias.	176
4.3.4.2. Consumo de combustible.	177
4.3.4.3. Consumo de aire.....	178
4.3.4.4. Control del EGR.	179
4.4. SISTEMAS DE ADQUISICIÓN Y CONTROL DE DATOS Y DIAGNÓSTICO TERMODINÁMICO.....	179
4.4.1. Sistemas de adquisición y control de datos.	179
4.4.2. Diagnóstico termodinámico.	180
4.4.2.1. Cadena de adquisición de datos.....	180
4.4.2.2. Captador de presión.	180
4.4.2.3. Codificador angular.	181
4.4.2.4. Oscilógrafo.	181
4.4.2.5. Modelo de diagnóstico – CALMEC.....	182
4.5. MEDIDA DE EMISIONES CONTAMINANTES.	182
4.5.1. Medida de masa total de partículas.	182
4.5.1.1. Minitúnel de dilución.....	182
4.5.1.2. Filtros.	184
4.5.1.3. Balanza de precisión.	185
4.5.1.4. Cámara climática.	185
4.5.2. Medida de opacidad.	185
4.5.2.1. Opacómetro de mancha.....	185
4.5.2.2. Opacómetro de dispersión de luz.	186
4.5.3. Medida de distribuciones de partículas – SMPS.	187
4.5.4. Equipos de emisiones gaseosas.	190
4.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LAS PARTÍCULAS.	191
4.6.1. Determinación de la fracción volátil de las partículas – balanza de termogravimetría.....	191
4.6.2. Caracterización morfológica de partículas.	192
4.6.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	192
4.6.2.2. Programa de tratamiento de imágenes.	192
4.7. PROGRAMA DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO – SPSS.	192
4.8. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 4.....	192

5. DISEÑO EXPERIMENTAL.	196
5.1. SELECCIÓN DE LOS MODOS DE FUNCIONAMIENTO EN RÉGIMEN ESTACIONARIO.	196
5.1.1. Características del ciclo transitorio de homologación para vehículos ligeros.	196
5.1.2. Determinación de las condiciones operativas equivalentes.	196
5.1.3. Selección de los modos de ensayo.	198
5.2. SELECCIÓN DE LOS MODOS DE FUNCIONAMIENTO EN RÉGIMEN TRANSITORIO.	199
5.3. SELECCIÓN DE LOS COMBUSTIBLES ENSAYADOS.	201
5.4. RUTINA DE ENSAYOS.	203
5.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 5.	204
6. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES.	207
6.1. INTRODUCCIÓN.	207
6.2. COMPOSICIÓN.	207
6.2.1. Diesel de referencia.	207
6.2.2. Biocombustibles.	208
6.3. PROPIEDADES.	210
6.3.1. Propiedades derivadas de la composición.	210
6.3.2. Densidad.	211
6.3.3. Poder calorífico.	211
6.3.4. Viscosidad.	213
6.3.5. Curva de destilación.	214
6.3.6. Propiedades termodinámicas.	214
6.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 6.	217
7. PRESTACIONES Y EMISIONES.	221
7.1. INTRODUCCIÓN.	221
7.2. RESULTADOS EN ESTACIONARIO.	221
7.2.1. Prestaciones.	221
7.2.1.1. Par efectivo.	221
7.2.1.2. Consumo específico de combustible.	223
7.2.1.3. Rendimiento efectivo.	224
7.2.2. Condiciones de mezcla de reactivos.	227
7.2.2.1. Dosado absoluto y dosado relativo.	227
7.2.2.2. Gasto másico de EGR y tasa de EGR.	229
7.2.3. Diagnóstico de la combustión.	231
7.2.4. Emisiones.	237
7.2.4.1. Opacidad.	237
7.2.4.2. Emisión másica de partículas.	240
7.2.4.3. Fracción volátil de las partículas.	243
7.2.4.4. Distribuciones de tamaños de partículas.	245

7.2.4.5. Óxidos de nitrógeno.	252
7.2.4.6. Monóxido de carbono.	256
7.2.4.7. Hidrocarburos totales.	257
7.3. RESULTADOS EN TRANSITORIO.	259
7.3.1. Prestaciones.	259
7.3.1.1. Par efectivo y régimen de giro.	259
7.3.1.2. Consumo de combustible.	263
7.3.2. Emisiones.	267
7.3.2.1. Opacidad del humo.	267
7.3.2.2. Óxidos de nitrógeno.	272
7.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 7.	277
8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.	282
8.1. CONCLUSIONES.	282
8.1.1. Conclusiones relativas a la revisión bibliográfica presentada.	282
8.1.2. Conclusiones relativas a los resultados experimentales obtenidos.	284
8.2. TRABAJOS FUTUROS.	286
BIBLIOGRAFÍA.	288
ANEXOS	
A. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS.	319
A.1. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN NÚMERO DE PARTÍCULAS.	319
A.2. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN VOLUMEN DE PARTÍCULAS.	321
A.3. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN MASA DE PARTÍCULAS.	324
B. RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO DE LA COMBUSTIÓN.	328
B.1. PRESIÓN EN CÁMARA.	328
B.2. TEMPERATURA MEDIA EN CÁMARA.	330
B.3. DERIVADA DEL CALOR LIBERADO (DQL).	333
B.4. CALOR LIBERADO (QL).	335
C. PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES ENSAYADOS.	339
C.1. DENSIDAD.	339
C.2. PODER CALORÍFICO.	339
C.3. VISCOSIDAD CINEMÁTICA.	339
C.4. CURVAS DE DESTILACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.	340
C.5. CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE.	340
C.6. ENTALPÍA.	341

C.7. TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA.....	342
C.8. OTRAS PROPIEDADES.....	343

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Precios medios de la gasolina (sin plomo 95 octanos) y del gasóleo de automoción hasta el año 2006 [3][4].	3
Tabla 1.2. Objetivos de uso de biocarburantes.	5
Tabla 2.1. Fuentes bibliográficas manejadas en mayor medida.	14
Tabla 2.2. Densidad (a 15 °C) en las normas de combustible diesel.	15
Tabla 2.3. Densidad (15 °C) de distintos biodiesel. Valores recogidos en [1][2][4][15][16][17][18].	17
Tabla 2.4. Módulo de elasticidad y velocidad del sonido de varios combustibles, a presión atmosférica y temperatura de 40 °C. Datos obtenidos de [10][27].	20
Tabla 2.5. Viscosidad cinemática (a 40 °C) en las normas de combustible diesel.	21
Tabla 2.6. Viscosidad cinemática (40 °C) de distintos biodiesel. Valores recogidos en [1][2][15][16][17][18].	22
Tabla 2.7. Diámetro de huella en el ensayo HFRR, a 60 °C.	26
Tabla 2.8. Límites de la curva de destilación de diesel y biodiesel en las normativas...	28
Tabla 2.10. Límite del número de cetano en las normas de calidad de diesel y biodiesel.	36
Tabla 2.11. Número de cetano de varios tipos de biodiesel. Datos recogidos de [1][2][15][36][104].	38
Tabla 2.12. Propiedades de flujo en frío de varios biodiesel según su materia prima y alcohol empleado durante la transesterificación. Datos recogidos de varios autores [1][2][36][46][89][117]	43
Tabla 2.13. Coeficientes R^2 de las correlaciones encontradas con los datos aportados por Kinast [36].	44
Tabla 2.14. Contenido total en ésteres, y contenido en éster linolénico y poliinsaturados en las normas de biodiesel.	55
Tabla 2.15. Índice de acidez en las normas de biodiesel.	55
Tabla 2.16. Limitación del índice de yodo en las normativas de biodiesel.	58
Tabla 2.17. Contenido en mono, di y triglicéridos permitido por las normas de calidad de biodiesel.	60
Tabla 2.18. Contenido en glicerina permitido por las normas de calidad de biodiesel.	60
Tabla 2.19. Estabilidad a la oxidación requerida en las normas de calidad del biodiesel.	63
Tabla 2.20. Nombre y estructura de los principales antioxidantes empleados con biodiesel.	65
Tabla 2.21. Contenido del biodiesel en metales alcalinos y alcalinotérreos.	70
Tabla 3.1. Normativas europeas de emisiones contaminantes para vehículos Diesel de pasajeros (g/km).	85

Tabla 3.2. Efectos nocivos de algunas sustancias presentes en el escape de motores diesel (información recogida de [168]).	148
Tabla 4.1. Características del motor Nissan YD2.2Di.	175
Tabla 4.2. Especificaciones del freno asíncrono Schenck Pegasus GmbH Dinas ₃ LI250.	176
Tabla 4.3. Medida y control de presiones y temperaturas en el motor.....	177
Tabla 4.4. Especificaciones del medidor gravimétrico de combustible AVL 733S.....	177
Tabla 4.5. Especificaciones del medidor de combustible Pierburg PLU 116H.	178
Tabla 4.6. Especificaciones del captador de presión Kistler Z17090sp149.	180
Tabla 4.7. Especificaciones del codificador angular AVL 364.	181
Tabla 4.8. Especificaciones técnicas de la cadena de adquisición de datos Yokogawa OR1400.....	182
Tabla 4.9. Especificaciones de los filtros de recogida de partículas.	184
Tabla 4.10. Especificaciones de la balanza de precisión Sartorius M5P.....	185
Tabla 4.11. Especificaciones de la cámara climática Dycometal CCM-0/81 Minitest.	185
Tabla 4.12. Especificaciones técnicas del opacímetro de continuo AVL 439.	186
Tabla 4.13. Especificaciones del opacímetro AVL 439.	187
Tabla 4.14. Características del modelo SMPS 3936L10.	187
Tabla 4.15. Características del contador de núcleos por condensación CPC 3010-S. .	188
Tabla 4.16. Características del clasificador electrostático 3080L.	188
Tabla 4.17. Características del neutralizador 3077 (cargador bipolar).....	188
Tabla 4.18. Especificaciones técnicas del FID Graphite 52M.	191
Tabla 4.19. Especificaciones técnicas del detector de quimioluminiscencia para NO _x Topaze 3000.	191
Tabla 4.20. Especificaciones técnicas del detector de infrarrojos MIR2M.....	191
Tabla 4.21. Especificaciones técnicas de la balanza de termogravimetría TA Instruments Q500.	192
Tabla 5.1. Características del ciclo ECE-EUDC. Datos recogidos de [2].....	196
Tabla 5.2. Modos de funcionamiento estacionarios correspondientes a las secuencias del ciclo transitorio de homologación. Datos recogidos en [2].	198
Tabla 5.3. Modos estacionarios seleccionados para los ensayos de esta tesis.....	199
Tabla 5.4. Modos inicial y final de las secuencias transitorias ensayadas	201
Tabla 5.5. Matriz experimental de combustibles ensayados (% de biodiesel expresados en volumen).	203
Tabla 6.1. Composición del diesel de referencia (% m/m).	208
Tabla 6.2. Composición en ésteres básicos de los biodiesel ensayados (% m/m).....	208
Tabla 6.3. Composición del aceite empleado en la elaboración de los biodiesel.....	209

Tabla 6.4. Propiedades derivadas de la composición de los combustibles.....	210
Tabla 6.5. Entalpía estándar de formación de los combustibles puros ensayados.	215
Tabla C.1. Densidad (15 °C) de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (kg/m ³).	339
Tabla C.2. Poder calorífico superior de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (MJ/kg).	339
Tabla C.3. Poder calorífico inferior de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (MJ/kg).	339
Tabla C.4. Poder calorífico inferior de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (MJ/l).	339
Tabla C.5. Viscosidad cinemática (40 °C) de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (cSt).	339
Tabla C.6. Curvas de destilación de los combustibles puros ensayados (°C).	340
Tabla C.7. Calor específico a presión constante de los combustibles puros ensayados (J/kgK).	340
Tabla C.8. Entalpía de los combustibles puros ensayados (kJ/kg).	341
Tabla C.9. Temperatura adiabática de llama de los combustibles puros ensayados (K).	342
Tabla C.10. Otras propiedades del combustible de referencia (REF).	343
Tabla C.11. Otras propiedades de los biodiesel puros ensayados.	343

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Gráfica de consumos de gasolina y gasóleo en España. Datos recogidos en [2].	2
Figura 1.2. Estudio bibliométrico, realizado desde la ISI Web of Knowledge [16].	7
Figura 2.1. Número de artículos revisados para la elaboración de la revisión bibliográfica.	14
Figura 2.2. Densidad, a 15 °C, de algunos ésteres metílicos puros (valores calculados a partir de las medidas de [11]). La densidad de los ésteres de 8 y 10 átomos de carbono fue medida a 20 °C por Klopffestein [13].	16
Figura 2.3. Módulo elástico y velocidad del sonido para ésteres metílicos puros, a presión atmosférica y 40 °C. Datos recogidos en [9][27].	20
Figura 2.4. Viscosidad dinámica (izqda.) y cinemática (dcha.), a 40 °C, de ésteres metílicos puros (valores recogidos de [44] y [30][32], respectivamente).	22
Figura 2.5. Lubricidad de mezclas diesel-biodiesel. A la izqda., datos obtenidos por Beach et al., recogidos en [53]. A la dcha., datos de Stanadyne Automotive Corporation, recogidos en [43].	27
Figura 2.6. Lubricidad de ésteres metílicos puros, medida en ensayo HFFR (menor diámetro de huella significa mayor lubricidad). Datos recogidos de [55].	27
Figura 2.7. Curvas de destilación a presión atmosférica, ensayo según norma ASTM D-86, de un combustible diesel y varios biodiesel. Datos recogidos de [1][2][36][66].	29
Figura 2.8. Temperatura de ebullición a presión atmosférica de varios ésteres metílicos puros, datos recogidos en [2][67][68].	29
Figura 2.9. Curvas de destilación de tres muestras de biodiesel procedentes de grasas animales, recogidas en [2].	30
Figura 2.10. Curvas de destilación de mezclas de diesel con biodiesel procedente de aceite de girasol. Datos obtenidos en [73].	31
Figura 2.11. Poder calorífico superior e inferior, máscicos y volumétricos, de ésteres metílicos puros, en función de la longitud de cadena (valores de poder calorífico superior máscicos obtenidos de [76]; densidad obtenida de la Figura 2.2).	32
Figura 2.12. Poder calorífico en función del número de enlaces dobles (datos obtenidos como la Figura 2.12).	33
Figura 2.13. Poder calorífico del triglicérido (n° C alcohol = 0) y de ésteres puros en función del alcohol empleado en la transesterificación.	35
Figura 2.14. Número de cetano de ésteres metílicos puros. Datos obtenidos de la recopilación de Murphy et al. [95].	37
Figura 2.15. Configuración del éster metílico oleico (arriba) y de dos de sus isómeros.	38
Figura 2.16. Variación del número de cetano de ésteres puros con la longitud del alcohol lineal empleado. Datos recogidos de [95].	39
Figura 2.17. Punto de fusión de ésteres metílicos puros (datos recogidos de [2][89]).	43

Figura 2.18. Punto de niebla y punto de vertido de biodiesel procedente de aceite de soja y grasas animales según el alcohol empleado para transesterificar, según datos recogidos por [89].....	45
Figura 2.19. Punto de Niebla y Punto de Vertido de mezclas de diesel convencional con biodiesel procedente de aceite de pescado, según [48].	46
Figura 2.20. LTFT (arriba izqda.), POFF (arriba dcha.), PN (abajo izqda.) y PV (abajo dcha.) de varios biodiesel, según [46].	47
Figura 2.21. Molécula del éster metílico del ácido linoleico (C18:2) con distintas configuraciones: dobles enlaces separados por grupo metileno (arriba) y dobles enlaces conjugados (abajo).....	51
Figura 2.22. Reacción Diels Alder.	51
Figura 2.23. Secuencia de formación de hidroperóxidos: (1) iniciación, (2) propagación y (3) terminación.	53
Figura 2.24. Molécula del éster metílico del ácido 5,13-docosadienoico.	56
Figura 2.25. Periodos de inducción medidos por Knothe [124] frente a la correlación propuesta en su artículo y la propuesta aquí.....	58
Figura 2.26. Mecanismo de actuación de los antioxidantes de ruptura de cadena.....	65
Figura 3.1. Par máximo obtenido por Graboski et al. (recogido en [26]) al aumentar el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible.....	90
Figura 3.2. Estimación porcentual del número de autores que encuentran disminuciones de la potencia a plena carga con biodiesel.....	91
Figura 3.3. Consumo específico de combustible frente a porcentaje de biodiesel, según [28].	92
Figura 3.4. Estimación porcentual de número de autores que encuentran incrementos de consumo específico con biodiesel.	95
Figura 3.5. Estimación porcentual del número de autores que encuentran el mismo rendimiento efectivo del motor alimentado con diesel o biodiesel.	99
Figura 3.6. Módulo de bulk (izqda.) y velocidad del sonido (dcha.) de ésteres metílicos puros, datos recogidos de [20][55].	104
Figura 3.7. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de NO _x según la proporción de biodiesel en la mezcla combustible.....	108
Figura 3.8. Variación de NO _x al emplear aditivos mejoradores del número de cetano en diesel convencional, según [90].....	113
Figura 3.9. Óxidos de nitrógeno en función de la longitud de cadena e insaturación de ésteres metílicos (izqda.). Óxidos de nitrógeno de ésteres puros y biodiesel de distintos orígenes, tanto metílicos como etílicos, en función del índice de yodo (dcha.). Datos recogidos en [40].....	115
Figura 3.10. Estimación porcentual del número de autores que encuentran incrementos de NO _x con biodiesel.	119
Figura 3.11. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de PM según la proporción de biodiesel en la mezcla combustible.....	121
Figura 3.12. Distribución típica de tamaños de partículas (recogida en [137]).....	130

Figura 3.13. Estimación porcentual del número de autores que encuentran disminuciones del material particulado al alimentar el motor con biodiesel.	133
Figura 3.14. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de hidrocarburos totales según la proporción de biodiesel en el combustible.	135
Figura 3.15. Emisión de hidrocarburos totales (THC) en función de la longitud de cadena e insaturación de ésteres metílicos. Datos recogidos en [40].	140
Figura 3.16. Estimación porcentual del número de autores que encuentran descensos de hidrocarburos totales al emplear biodiesel.	141
Figura 3.17. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de monóxido de carbono, en función de la proporción de biodiesel en el combustible.....	142
Figura 3.18. Emisión de monóxido de carbono (CO) en función de la longitud de cadena e insaturación de ésteres metílicos, según [40].	146
Figura 3.19. Estimación porcentual del número de autores que encuentran descensos de monóxido de carbono con biodiesel.	147
Figura 3.20. Disminución estimada de compuestos tóxicos y de hidrocarburos totales, según [28].	148
Figura 3.21. Variación estimada, según [28], de algunos compuestos aromáticos y PAH al variar el porcentaje de biodiesel en la mezcla.	150
Figura 3.22. Variación estimada, según [28], de acetaldehído y formaldehído al variar el porcentaje de biodiesel en la mezcla.	155
Figura 4.1. Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890.	171
Figura 4.2. Densímetros Proton (izqda.) y baño termostático Tamson TV 2000 (dcha.).	172
Figura 4.3. Viscosímetros Ostwald.....	172
Figura 4.4. Bomba calorimétrica PARR modelo 1351.....	173
Figura 4.5. Destilador.	173
Figura 4.6. Medidor de POFF Julabo FP50.....	174
Figura 4.7. Medidor de acidez Methrom Titrino 702 SM.	174
Figura 4.8. Esquema general de la instalación empleada para la realización de los ensayos en motor.	175
Figura 4.9. Vista del banco de ensayos.	176
Figura 4.10. Vista del medidor gravimétrico de combustible AVL 733S.....	178
Figura 4.11. Vista del medidor volumétrico de combustible Pierburg PLU 116H.	178
Figura 4.12. Vista del caudalímetro de hilo caliente Siemens 5WK9 628 PBT-GF30.	179
Figura 4.13. Vista del stepper motor, para el control externo del EGR.	179
Figura 4.14. Esquema del sistema de adquisición de datos para el diagnóstico termodinámico.	180
Figura 4.15. Vista del codificador angular AVL 364, montado en el motor ensayado.	181
Figura 4.16. Imagen del oscilógrafo Yokogawa OR1400.	182

Figura 4.17. Esquema del minitúnel de dilución Microtrol Nova Mess Technik.	183
Figura 4.18. Imagen del minitúnel de dilución empleado	183
Figura 4.19. Vista de los filtros PallFlex T60A20, antes y después de la recolección de masa de partículas.....	184
Figura 4.20. Vista de la cámara climática Dycometal CCM-0/81 Minitest.	185
Figura 4.21. Vista del opacímetro de mancha AVL 415.	186
Figura 4.22. Vista del opacímetro AVL 439.	187
Figura 4.23. Vista del SMPS modelo TSI 3936L10.....	189
Figura 4.24. Esquema de la instalación entre el tubo de escape, minitúnel y SMPS...	190
Figura 4.25. Imagen de la sonda de muestra del SMPS conectada a un portafiltros del minitúnel.....	190
Figura 4.26. Vista del armario de control (izqda.) y de los sistemas de acondicionamiento de muestra (dcha.) del equipo Environment para la medida de emisiones gaseosas.	191
Figura 4.27. Vista de la balanza de termogravimetría TA Instruments Q500.....	192
Figura 5.1. Ciclo de homologación europeo ECE-EUDC. Figura recogida de [2].	196
Figura 5.2. Modos de funcionamiento estacionarios y curva de plena carga del motor.	197
Figura 5.3. Modos inicial y final de las secuencias transitorias ensayadas.	200
Figura 5.4. Biodiesel puros seleccionados.....	202
Figura 6.1. Principales ésteres básicos presentes en los biodiesel puros ensayados. ...	209
Figura 6.2. Densidad de los combustibles ensayados.....	211
Figura 6.3. Densidad de los biodiesel puros frente al índice de yodo.	211
Figura 6.4. Poder calorífico superior e inferior, por unidad de masa, de los combustibles ensayados.....	212
Figura 6.5. Poder calorífico inferior de los biodiesel puros, frente a contenido en oxígeno.	212
Figura 6.6. Poder calorífico inferior, por unidad de volumen, de los combustibles ensayados.....	213
Figura 6.7. Viscosidad cinemática de los combustibles ensayados.....	213
Figura 6.8. Viscosidad cinemática de los biodiesel puros ensayados.	214
Figura 6.9. Curvas de destilación a presión atmosférica de los combustibles puros ensayados.....	214
Figura 6.10. Calor específico a presión constante de los combustibles puros ensayados.	215
Figura 6.11. Entalpía de los combustibles puros ensayados.....	216
Figura 6.12. Temperatura adiabática de llama de los combustibles puros ensayados..	216
Figura 6.13. Máximo valor de la temperatura adiabática de llama de los biodiesel ensayados.....	217

Figura 6.14. Máximo valor de la temperatura adiabática de llama de ésteres metílicos puros.	217
Figura 7.1. Par efectivo frente a régimen de giro.	222
Figura 7.2. Consumo específico de combustible frente a pme.	224
Figura 7.3. Rendimiento efectivo frente a pme.	225
Figura 7.4. Diferencias porcentuales promedio de rendimiento efectivo frente a pme.	226
Figura 7.5. Dosado absoluto F frente a pme.	228
Figura 7.6. Dosado relativo F_r frente a pme.	229
Figura 7.7. Gasto másico de EGR frente a pme.	230
Figura 7.8. Tasa de EGR frente a pme.	231
Figura 7.9. Presión máxima en el interior de la cámara frente a pme.	232
Figura 7.10. Temperatura media máxima en el interior de la cámara, frente a pme.	233
Figura 7.11. Ángulos de inicio de la combustión y 25, 50 y 75% de masa quemada, frente a pme.	235
Figura 7.12. Ángulo de inicio de la combustión de cada biodiesel (promedio del 30, 70 y 100%), frente al índice de yodo.	236
Figura 7.13. Tiempos en los que se alcanza el 25, 50 y 75% de masa quemada, frente a pme.	237
Figura 7.14. Correlación entre las medidas obtenidas con ambos opacímetros.	238
Figura 7.15. Emisión de masa de hollín frente a pme.	239
Figura 7.16. Reducción porcentual de hollín (respecto del combustible de referencia) en función de la insaturación del biodiesel.	237
Figura 7.17. Reducción de masa de hollín frente al contenido en biodiesel.	240
Figura 7.18. Emisión específica de masa de partículas frente a pme.	241
Figura 7.19. Imágenes de 500 aumentos de los filtros con partículas correspondientes al combustible diesel de referencia (arriba-izquierda), ST30 (arriba-derecha), ST70 (abajo-izquierda) y ST100 (abajo-derecha).	242
Figura 7.20. Reducción de emisión de partículas respecto del combustible diesel de referencia frente al índice de yodo. Los datos se han obtenido como en la Figura 7.16.	243
Figura 7.21. Reducción de emisión de partículas en función del contenido en biodiesel.	243
Figura 7.22. Fracción volátil (VOF) de las partículas, expresada como fracción (dcha.) y en g/kWh (izqda.).	244
Figura 7.23. Masa de compuestos orgánicos volátiles al variar el porcentaje de biodiesel, respecto de la obtenida con diesel de referencia.	245
Figura 7.24. Fracción orgánica volátil al variar el porcentaje de biodiesel en el combustible.	245
Figura 7.25. Concentración total de número de partículas frente a pme.	246

Figura 7.26. Diferencia porcentual de número de partículas emitidas respecto a las emitidas con combustible de referencia. Los datos son un promedio de todos los porcentajes de mezcla ensayados (30, 70 y 100%).	247
Figura 7.27. Diámetro medio de las distribuciones de número de partículas frente a pme.	248
Figura 7.28. Distribuciones de número de partículas en el modo C' (modo de menor carga) con mezclas de BCLM.	249
Figura 7.29. Diámetro medio de las distribuciones de tamaños de partículas frente al contenido en biodiesel del combustible.	249
Figura 7.30. Diámetro medio de partículas frente a pme, resultado obtenido con SEM y programa de tratamiento de imágenes.	249
Figura 7.31. Reducción porcentual del diámetro medio de las partículas respecto a las emitidas con combustible de referencia. Los datos son un promedio de todos los porcentajes de mezcla ensayados (30, 70 y 100%).	250
Figura 7.32. Concentración total de volumen de partículas frente a pme.	251
Figura 7.33. Concentración total de masa de partículas frente a pme.	252
Figura 7.34. Emisión específica de óxidos de nitrógeno frente a pme.	253
Figura 7.35. Diferencia porcentual de NO_x respecto del diesel de referencia, frente al índice de yodo. En la izquierda, promedio de las mezclas al 30, 70 y 100%. En la derecha, promedio sólo de los biodiesel puros.	254
Figura 7.36. Emisión específica de óxidos de nitrógeno frente al ángulo de inicio de la combustión.	255
Figura 7.37. Emisión específica de monóxido de carbono frente a pme.	257
Figura 7.38. Emisión específica de hidrocarburos totales frente a pme.	258
Figura 7.39. Evolución del par efectivo en el transitorio de par a bajo régimen (AA').	260
Figura 7.40. Evolución del par efectivo en el transitorio de par a alto régimen (BB').	261
Figura 7.41. Evolución del régimen de giro en el transitorio de régimen (B'A').	262
Figura 7.42. Evolución del par efectivo en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).	263
Figura 7.43. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de par a bajo régimen (AA').	264
Figura 7.44. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de par a alto régimen (BB').	265
Figura 7.45. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de régimen (B'A').	266
Figura 7.46. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).	267
Figura 7.47. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de par a bajo régimen (AA').	268
Figura 7.48. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de par a alto régimen (BB').	269

Figura 7.49. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de régimen (B'A').	270
Figura 7.50. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).	271
Figura 7.51. Pico de opacidad (izqda.) y valor promedio de opacidad (dcha.) en los transitorios.	271
Figura 7.52. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de arranque (0I). ...	272
Figura 7.53. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de par a bajo régimen (AA').	273
Figura 7.54. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de par a alto régimen (BB').	274
Figura 7.55. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de régimen (B'A').	275
Figura 7.56. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).	276
Figura 7.57. Valor promedio de emisión de óxidos de nitrógeno durante los transitorios ensayados.	276
Figura A.1. Distribución de número de partículas en el modo C' (pme = 1.50 bar)....	319
Figura A.2. Distribución de número de partículas en el modo F (pme = 2.65 bar).....	319
Figura A.3. Distribución de número de partículas en el modo G (pme = 3.17 bar)....	320
Figura A.4. Distribución de número de partículas en el modo G' (pme = 4.44 bar)....	320
Figura A.5. Distribución de número de partículas en el modo H (pme = 6.34 bar)....	321
Figura A.6. Distribución de volumen de partículas en el modo C' (pme = 1.50 bar)..	321
Figura A.7. Distribución de volumen de partículas en el modo F (pme = 2.65 bar)....	322
Figura A.8. Distribución de volumen de partículas en el modo G (pme = 3.17 bar)..	322
Figura A.9. Distribución de volumen de partículas en el modo G' (pme = 4.44 bar)..	323
Figura A.10. Distribución de volumen de partículas en el modo H (pme = 6.34 bar).	323
Figura A.11. Distribución de masa de partículas en el modo C' (pme = 1.50 bar).....	324
Figura A.12. Distribución de masa de partículas en el modo F (pme = 2.65 bar).....	324
Figura A.13. Distribución de masa de partículas en el modo G (pme = 3.17 bar).....	325
Figura A.14. Distribución de masa de partículas en el modo G' (pme = 4.44 bar).....	325
Figura A.15. Distribución de masa de partículas en el modo H (pme = 6.34 bar).....	326
Figura B.1. Presión en cámara en el modo C' (pme = 1.50 bar).	328
Figura B.2. Presión en cámara en el modo F (pme = 2.65 bar).	328
Figura B.3. Presión en cámara en el modo G (pme = 3.17 bar).	329
Figura B.4. Presión en cámara en el modo G' (pme = 4.44 bar).	329
Figura B.5. Presión en cámara en el modo H (pme = 6.34 bar).	330
Figura B.6. Temperatura media en cámara en el modo C' (pme = 1.50 bar).	330
Figura B.7. Temperatura media en cámara en el modo F (pme = 2.65 bar).	331

Figura B.8. Temperatura media en cámara en el modo G (pme = 3.17 bar).....	331
Figura B.9. Temperatura media en cámara en el modo G' (pme = 4.44 bar).....	332
Figura B.10. Temperatura media en cámara en el modo H (pme = 6.34 bar).....	332
Figura B.11. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo C' (pme = 1.50 bar).....	333
Figura B.12. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo F (pme = 2.65 bar).....	333
Figura B.13. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo G (pme = 3.17 bar).....	334
Figura B.14. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo G' (pme = 4.44 bar).....	334
Figura B.15. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo H (pme = 6.34 bar).....	335
Figura B.16. Calor liberado (QL) en el modo C' (pme = 1.50 bar).	335
Figura B.17. Calor liberado (QL) en el modo F (pme = 2.65 bar).....	336
Figura B.18. Calor liberado (QL) en el modo G (pme = 3.17 bar).	336
Figura B.19. Calor liberado (QL) en el modo G' (pme = 4.44 bar).....	337
Figura B.20. Calor liberado (QL) en el modo H (pme = 6.34 bar).	337

LISTA DE SÍMBOLOS.

LATINOS.

a	Coeficiente de ajuste de ecuaciones
A	Coeficiente calculado mediante métodos de contribución de grupos
$ABAPE$	Allylic and Bis-Allylic Position Equivalents
APE	Allylic Position Equivalents
b	Coeficiente de ajuste de ecuaciones
B	Coeficiente calculado mediante métodos de contribución de grupos
$BAPE$	Bis-Allylic Position Equivalents
BP	Punto de ebullición a presión atmosférica
$BSFC$	Consumo específico de combustible
c	Coeficiente de ajuste de ecuaciones
C	Concentración másica de hollín
C_i	Coeficientes de ajuste de ecuaciones
CO	Emisión de monóxido de carbono
$[CO_2]$	Concentración de CO_2
C_p	Calor específico a presión constante
d	Número de enlaces dobles
DQL	Derivada del calor liberado
EGR	Tasa de gases de escape recirculados, definida en capítulo 7
F	Dosado absoluto (relación entre el gasto de combustible y el de aire)
F	Fuerza
F_{est}	Dosado estequiométrico
F_r	Dosado relativo
GD	Grado de dilución
g_e	Consumo específico de combustible
h	Entalpía
H_c	Poder calorífico
H_{ci}	Poder calorífico inferior
H_{cs}	Poder calorífico superior
h_f	Entalpía de formación
IA	Índice de acidez
IP	Periodo de inducción
IY	Índice de yodo
$K_{T,S}$	Módulo de elasticidad o de Bulk (proceso a temperatura o entropía cte.)
$LTFT$	Temperatura obtenida a través del <i>Low Temperature Flow Test</i>
m	Masa
\dot{m}	Caudal másico
M_e	Par efectivo
MIR	Reactividad máxima incremental
NC	Número de cetano
n	Número de átomos de carbono del ácido asociado al éster
n	Régimen de giro del motor
NC	Número de cetano
N_e	Potencia efectiva
NO_x	Emisión de óxidos de nitrógeno
ox	Oxidabilidad
p	Presión
PM	Peso molecular

<i>PM</i>	Emisión de material particulado
<i>pme</i>	Presión media efectiva
<i>PN</i>	Punto de niebla
<i>POFF</i>	Punto de obstrucción de filtros en frío
<i>PV</i>	Índice de peróxidos
<i>PV</i>	Punto de vertido
<i>QL</i>	Calor liberado
<i>SO</i>	Sensibilidad oxidativa
<i>t</i>	Tiempo
<i>t</i>	Temperatura (°C)
<i>T</i>	Temperatura (K)
<i>T_{ad}</i>	Temperatura adiabática de llama
<i>T_c</i>	Temperatura crítica
<i>THC</i>	Emisión de hidrocarburos totales
<i>TOTOX</i>	Total oxidation (índice de oxidación total)
<i>V</i>	Volumen
<i>VOF</i>	Fracción orgánica volátil de las partículas
<i>y</i>	Fracción másica
<i>z</i>	Fracción volumétrica ¹
<i>Z_{RA}</i>	Constante de ajuste experimental de la densidad

GRIEGOS.

α	Ángulo
Δt	Duración (de una secuencia)
ϕ_m	Diámetro medio de las distribuciones de tamaños de partículas
η_e	Rendimiento efectivo
μ	Viscosidad dinámica
ρ	Densidad
ρ_r	Densidad relativa
ρ_R	Densidad a una temperatura de referencia
ν	Viscosidad cinemática

SUBÍNDICES Y SUPERÍNDICES.

<i>a</i>	Aerodinámica
<i>a</i>	Aire
<i>b</i>	Biodiesel
<i>d</i>	Diesel
<i>desp</i>	Desplazamiento
<i>dil</i>	Aire de dilución que pasa por el filtro de recogida en el minitúnel
<i>e</i>	Gas de escape
<i>EGR</i>	Gases de escape recirculados
<i>f</i>	Combustible
<i>g</i>	Ascensión
<i>h</i>	Hollín
<i>VOC(PM)</i>	Compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en las partículas
<i>i</i>	Componente de una mezcla
<i>i</i>	Inercia
<i>ic</i>	Inicio de la combustión

¹ En el eje de abscisas de las gráficas representadas a lo largo de toda la tesis, se emplea ‘%B (v/v)’ en lugar de ‘z_b’ por mayor claridad

<i>m</i>	Mezcla (de diesel y biodiesel, de ésteres puros)
<i>m</i>	Media
<i>min</i>	Mínimo
<i>max</i>	Máximo
<i>O</i>	Oxígeno
<i>PM</i>	Partículas
<i>ref</i>	Combustible de referencia
<i>roz</i>	Rozamiento
<i>sam</i>	Gas de escape diluido que pasa por el filtro de recogida en el minitúnel

ACRÓNIMOS.

ACEA	Asociación de Constructores Europeos de Automóviles
ACV	Análisis de Ciclo de Vida
ANFAC	Asociación Nacional de Fabricantes de Automóviles y Camiones
ANOVA	Análisis de Varianza
AOM	<i>Active Oxygen Method</i>
APPA	Asociación de Productores de Energías Renovables
BHA	2-terc-butil 4 metoxi-fenol
BHT	Butil-hidroxitolueno
BLPI	<i>Berner Low Pressure Impactor</i>
CFR	<i>Cooperative Fuel Research</i>
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Ci:j	Nomenclatura para esteres, donde i es el número de átomos de carbono del ácido graso asociado al éster, y j es el número de dobles enlaces
CPC	Contador de partículas por condensación
DDC	Detroit Diesel Corporation
DMA	Analizador de movilidad diferencial
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTBP	Peróxido de di-terc-butilo
ECU	Unidad de control electrónico
EGR	Recirculación de gases de escape
EHN	Nitrato de etil hexilo
ELPI	<i>Electrical Low Pressure Impactor</i>
EMA	Engine Manufacturers Association
EPA	Environmental Protection Agency
FBP	Punto final de la curva de destilación
FID	Detector de ionización de llama
FSN	<i>Filter Smoke Number</i>
FTP	<i>Federal Transient Procedure</i>
GCM	Grupo de Combustibles y Motores
HFRR	<i>High Frequency Reciprocating Rig</i>
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IBP	Punto inicial de la curva de destilación
IQT	<i>Ignition Quality Tester</i>
ISF	Fracción insoluble de las partículas
ITQUIMA	Instituto de Tecnología Química y Ambiental
JAMA	Japan Automobile Manufacturers Association
JFTOT	<i>Jet Fuel Thermal Oxidation Tester</i>
KAMA	Korean Automobile Manufacturers Association

Lista de símbolos.

NBB	National Biodiesel Board
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OSI	<i>Oxidation Stability Index; Oil Stability Index</i>
PAH	Hidrocarburos poliaromáticos
PCA	Hidrocarburos policíclicos aromáticos en fase condensada
PDSC	<i>Pressurized Differential Scanning Calorimetry</i>
PER	Plan de las Energías Renovables
PFER	Plan de Fomento de las Energías Renovables
PLN	<i>Pump-Line-Nozzle</i>
PMS	Punto Muerto Superior
PrG	propil-3,4,5-trihidroxibenzoato (<i>Propyl Gallate</i>)
PY	1,2,3-trihidroxibenceno (<i>Pyrogallol</i>)
SCI	<i>Science Citation Index</i>
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLBOCLE	<i>Scuffing Load Ball-On-Cylinder Lubricity Evaluator</i>
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
SOF	Fracción soluble orgánica de las partículas
SPSS	<i>Statistic Program for Social Sciences</i>
TBHQ	terc-butil-hidroquinona
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Balanza de termogravimetría
VOF	Fracción volátil de las partículas

1. INTRODUCCIÓN..... 2

1.1. SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS DEL BIODIESEL..... 2

1.2. JUSTIFICACIÓN..... 6

1.3. ANTECEDENTES. 7

1.4. OBJETIVOS. 8

1.5. ESTRUCTURA DE ESTA TESIS. 9

1.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 1..... 10

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS DEL BIODIESEL.

El incremento en las ventas de vehículos Diesel en Europa, las preocupaciones, cada vez mayores, por los desequilibrios climáticos y el calentamiento global del planeta y los compromisos adquiridos por los países desarrollados para mejorar la seguridad del suministro energético y fomentar el uso de las energías renovables son solo algunos de los factores que convierten al biodiesel, a día de hoy, en una interesante alternativa para reemplazar parcialmente el consumo de gasóleo convencional.

La creciente tendencia hacia la dieselización en algunos países europeos, como Francia y España (ver Figura 1.1), causada tanto por los menores consumos de los motores Diesel frente a los de gasolina como por el menor precio de venta de los gasóleos (ver Tabla 1.1), menos gravados que las gasolinas debido a su frecuente uso profesional, ha conducido a un desequilibrio en la producción de carburantes en las refinerías que se manifiesta en dificultades para el aprovisionamiento de todo el gasóleo demandado. De hecho, y según datos de ANFAC, Asociación Nacional de Fabricantes de Automóviles y Camiones, la cuota de penetración del segmento diesel sobre el conjunto del mercado de turismos se situó en los primeros meses del 2007 en el 70% [1], con lo que en dicho año dos de cada tres coches nuevos vendidos fueron Diesel. En este marco, la aparición del biodiesel en el mercado es bien recibida por la industria petrolera. Ello, unido al precio del barril de petróleo, que oscilaciones coyunturales al margen, seguirá creciendo con renovado vigor como consecuencia del inminente comienzo del descenso previsto en la producción mundial de crudo, abre un mercado al biodiesel de gran futuro.

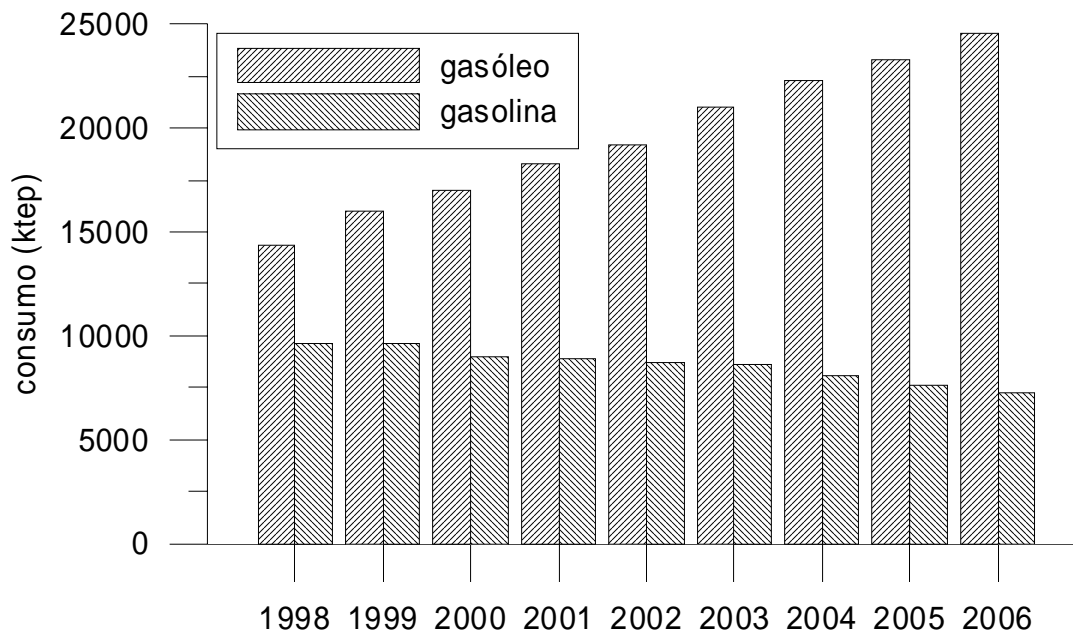


Figura 1.1. Gráfica de consumos de gasolina y gasóleo en España. Datos recogidos en [2].

Tabla 1.1. Precios medios de la gasolina (sin plomo 95 octanos) y del gasóleo de automoción hasta el año 2006 [3][4].

Año	Gasolina (c€/litro)	Gasoil (c€/litro)
2006	103.3	95.7
2005	96.2	90.0
2004	87.4	75.8
2003	81.7	70.4
2002	81.1	69.5
2001	80.6	69.9
2000	81.7	70.3

En lo referente a la emisión de gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global, es necesario señalar que el biodiesel es un combustible de origen renovable¹, lo que justifica que el factor de emisión de CO₂ del biodiesel se considere nulo en las directrices europeas de seguimiento y notificación de emisiones invernadero. Así, el biodiesel goza de una importante ventaja para su uso en instalaciones industriales sometidas al Mercado Europeo de Derechos de Emisión de CO₂, y quizá en el futuro también en el sector transporte, cuya entrada está siendo estudiada por la Comisión Europea [5] para el tercer periodo de asignación de derechos de emisión, que comenzará a partir de 2013. Paralelamente, algunos países preparan ya la inclusión en el comercio de derechos de emisión de parte del sector transporte (por ejemplo, el Ministerio de Medio Ambiente español para la aviación). No obstante, esta futura perspectiva no debería ser utilizada para cumplir, como deja claro la Comisión Europea mediante su comunicación de 7 de febrero de 2007 [5], los objetivos suscritos con anterioridad entre esta Comisión y las asociaciones de fabricantes de automóviles europea, japonesa y coreana (ACEA, JAMA y KAMA, respectivamente) para reducir las emisiones de CO₂ hasta 120 g/km en 2012. Para lograr este objetivo, la Comisión [5] propone una serie de medidas fiscales, que pasan por la adopción, por parte de los Estados miembros, de una propuesta de directiva sobre impuestos aplicables a los turismos, propuesta que actualmente estudian el Parlamento y el Consejo Europeo.

Sin embargo, el balance más significativo para el medio ambiente no es ni el que contabiliza las emisiones directas de CO₂, ni el que las anula (compensando la emisión con la fijación durante el crecimiento de la materia prima), sino el que tiene en cuenta todas las emisiones generadas o contrarrestadas durante los procesos de cultivo, tratamientos fitosanitarios, recogida de la biomasa, transporte, pretratamientos, prensado, producción del biodiesel, aditivación, almacenamiento, distribución y repostaje. A este balance se le denomina Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y también aquí el biodiesel tiene ventajas. Aunque no es fácil cuantificar dicha ventaja, dada la variabilidad de los ciclos productivos y de los criterios de valoración de sus emisiones, la reducción de emisiones de CO₂ en ACV respecto de las obtenidas con diesel fósil oscila entre el 45 y el 86 % (según datos de CONCAWE [6] y de Toyota [7], respectivamente). Recientemente, Agarwal [8] ha propuesto que, por término medio, las reducciones netas de emisiones de CO₂ equivalente de los biocarburantes respecto a los combustibles convencionales son superiores al 70%. Es cierto que desde determinados foros se denuncia que las ventajas de las emisiones ACV del biodiesel son menores, pero esto es el resultado de atribuir íntegramente al biodiesel lo que en realidad debería

¹ Por precisar, es renovable al 100% en el caso de que el alcohol usado como reactivo también lo sea. Éste es el caso de los etil ésteres producidos con bioetanol. En el caso del biodiesel producido con metanol de origen fósil, la fracción renovable del biodiesel es del 90% (si el balance se hace en masa total) o del 95% (si el balance se hace en masa de carbono)

compartirse con muchos otros productos y actividades (fabricación de la maquinaria agrícola y de producción, etc.). Uno de los ACV, de reciente publicación, fue el elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente, el Ministerio de Educación y Ciencia y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) [9] para el caso español. En este análisis se compararon las emisiones de gases de efecto invernadero con diesel y biodiesel, planteando, en el caso de este último, dos posibilidades, a saber, la elaboración del biodiesel a partir de aceites vegetales crudos (sin uso previo en cocina) y la elaboración del mismo con aceites usados. A su vez, el aceite vegetal crudo se supuso compuesto por un 40% de soja importada, un 25% de palma importada, un 10% de girasol de producción nacional y un 25% de colza (5% nacional y 95% importada), porcentajes considerados como representativos de la situación actual en España. Los resultados mostraron una reducción del 75% (respecto de la obtenida con diesel convencional) de la emisión de CO₂ en el caso del biodiesel elaborado con aceite crudo, y del 90% aproximadamente en el caso del biodiesel elaborado con aceite usado. Esta diferencia se debe a que en este último caso las emisiones de CO₂ se reparten entre más actividades, debido al uso del aceite en procesos de cocina. Al considerar en el ciclo de vida otros gases de efecto invernadero (N₂O y CH₄, además del CO₂) la ventaja del biodiesel fue nuevamente clara, si bien los porcentajes de reducción de estas emisiones fueron menores.

En definitiva, el uso del biodiesel es uno de los medios más efectivos de reducir las emisiones de efecto invernadero en la actualidad en el sector transporte, que es precisamente uno de los sectores que más responsabilidad tiene en dicho efecto (el 23 % de las emisiones totales de efecto invernadero en 2004 según el informe de la Convención Marco para el Cambio Climático de las Naciones Unidas, y casi un tercio de las emisiones totales de CO₂ según una comunicación de fecha 10 de Enero de 2007 de la Comisión al Consejo y Parlamento Europeo [10]), y en la medida en que las proporciones de mezcla con el diesel fósil crezcan más rápidamente, más efectiva será la lucha contra dicho efecto.

Por otra parte, cabe mencionar los compromisos adquiridos por la Unión Europea para reducir paulatinamente la dependencia del sector transporte de los combustibles fósiles derivados del petróleo (dependencia que según la anterior comunicación [10] es del 98%). La Directiva 2003/CE/30 situó un objetivo indicativo del 5.75%, calculado en base energética, de sustitución de toda la gasolina y gasóleo comercializados por biocarburantes para finales de 2010. Más recientemente [10] se ha elevado esa cifra hasta el 10% para el año 2020 en la Unión Europea, que se une a otros objetivos en diferentes regiones, ver Tabla 1.2. También se señala en [10] que aunque el coste productivo de estos biocarburantes sea, hoy por hoy, más elevado que el de los combustibles convencionales, dichos biocarburantes son el único medio disponible en la actualidad (y en los próximos 15 años, aproximadamente) para reducir la dependencia del petróleo en el sector transporte. La razón es que otras alternativas energéticas al petróleo, como el hidrógeno o los biocombustibles de segunda generación, los cuales realizan un aprovechamiento energético de todo el cultivo y no sólo de la semilla, ofrecen mejores perspectivas en cuanto a reducción de emisiones de CO₂, pero no son todavía una realidad y sus procesos productivos no están suficientemente maduros.

No obstante, el modo en el que estos objetivos tan ambiciosos están siendo llevados a cabo en la práctica deja alguna situación paradójica. Es el caso de España, donde los datos de producción de biocarburantes no dejan de crecer, año tras año, a un ritmo que permitiría cumplir holgadamente las cifras objetivo. Pero los datos de consumo reflejan una situación muy distinta. Mientras que el Plan de las Energías

Renovables (PER) cuadruplicó (de 500 a 2200 ktep para 2010) en 2005 la cifra objetivo de producción de biocarburantes respecto de su predecesor, PFER, y la producción de biocarburantes ha aumentado, y sigue haciéndolo, a buen ritmo, el consumo de los mismos no lo hace al ritmo necesario para alcanzar el 5.75% en 2010. El dato de consumo de biocarburantes en España durante 2006, que fue del 0.53% del mercado de gasolinas y gasóleos para el transporte [11], es fiel reflejo de la realidad en España. Esta situación ha llevado a la Asociación de Productores de Energías Renovables a plantear, ante el Ministerio de Industria, una propuesta de consumo obligatorio de biocarburantes. Dicho consumo obligatorio empezaría en 2008 en el 4.25% tanto para el biodiesel como para el bioetanol (en relación al gasóleo y gasolina, respectivamente), e iría ascendiendo cada año hasta llegar al 5.75% en 2010 y al 10% en 2015.

Tabla 1.2. Objetivos de uso de biocarburantes.

Región	Objetivo
Unión Europea	5.75% para 2010, 10% para 2020
Estados Unidos	4% para 2010, 20% para 2030
Brasil	25% de mezcla obligatoria de bioetanol en gasolinas
Canadá	7.5-10% de bioetanol en gasolinas
China	10% de bioetanol en gasolinas
Argentina	5% de mezcla obligatoria de bioetanol
Colombia	10% de mezcla obligatoria de bioetanol para las mayores ciudades (a partir de 2005)
Tailandia	10% de mezcla obligatoria de bioetanol en Bangkok

Por último, resulta necesario señalar que estas opiniones favorables no son unánimes, y que también existen voces críticas en relación al fomento y uso de los biocarburantes, más o menos acertadas, que conviene tener en cuenta. Algunos grupos sociales (como, por ejemplo, Ecologistas en Acción) han alertado [12] sobre las consecuencias que tendría la implementación práctica del objetivo europeo, antes mencionado, del 10% de uso de biocarburantes en el año 2020. Su consecución significaría, según estos grupos, la devastación de numerosos bosques en países en desarrollo para sustituirlos por cultivos de palma y soja, ya que en Europa no hay suficientes tierras para cumplir con ese ambicioso objetivo del 10%. Más aún, la utilización masiva de estos cultivos con fines energéticos podría ocasionar una subida de precios de alimentos básicos y la violación de derechos humanos en las plantaciones [12]. La propia Comisión Europea no es ajena a estos problemas, pues en su comunicación de Enero de 2007 (anteriormente citada) [10] advertía que, aunque los biocarburantes reportan beneficios medioambientales y de seguridad en el abastecimiento energético y creación de empleo, también pueden ser producidos sin reducir las emisiones de gases de efecto invernadero e incluso causando graves problemas al medio ambiente (por ejemplo, empleando para cultivo entornos naturales con elevada diversidad biológica). Otros trabajos van más lejos y cuestionan abiertamente los beneficios de los biocarburantes, aunque centrándose más en el bioetanol que en el biodiesel. Éste es el caso, entre otros, de David Pimentel [13] o Mario Giampietro [14], cuyas opiniones y resultados fueron recogidos y comentados por Carpintero [15]. Estas opiniones apuntan, de forma resumida, tres razones para criticar el uso de los biocarburantes. La primera de ellas es que el balance energético de los biocarburantes es negativo. Por ejemplo, según Pimentel [13] la producción de biodiesel de soja requiere un 32% más de energía fósil que la propia energía contenida

en el biodiesel. En el caso del biodiesel de girasol, la cifra alcanzaba el 118% (debido a la mayor cantidad de fertilizantes necesaria y a la menor producción de aceite por semilla). La segunda es que el balance de gases de efecto invernadero, no sólo CO₂, no es neutro (aunque, en cualquier caso, parece claro que resulta mucho más beneficioso que el de los combustibles fósiles convencionales, atendiendo a los ACV presentados anteriormente). La tercera y última razón es que, lejos de fomentar la fijación de la población en el medio rural, las técnicas agrícolas actuales son cada vez menos dependientes del factor humano en favor de la maquinaria. Además, Carpintero [15] aboga por un uso distinto y, según él, más conveniente de la biomasa, como es el de la devolución a la tierra, en forma de nutrientes, de la materia orgánica que se extrajo y frenar los procesos de erosión que sufren muchos territorios.

Para finalizar, y ante una posible revisión en el futuro del impuesto tipo cero del que actualmente gozan los biocarburantes en España (revisión que ya ha tenido lugar en otros países de la Unión Europea, como Alemania), la externalización de los costes ambientales y sanitarios de los combustibles convencionales y alternativos (y no solo los relativos a las emisiones de CO₂) puede ser una solución que ponga de acuerdo a defensores y detractores del biodiesel. En este sentido, análisis de ciclo de vida como los comentados anteriormente u otros elaborados a tal efecto, junto con estudios como el presentado en esta tesis, pueden ser utilizados como punto de partida para lograr un consenso entre todos los sectores involucrados.

1.2. JUSTIFICACIÓN.

Además de las opiniones en contra de los biocarburantes comentadas en la última parte del apartado anterior, también existen otras barreras que impiden el desarrollo de los biocarburantes, en general, y más concretamente del biodiesel. Una de ellas es el desconocimiento del modo en el que el biodiesel afecta a las emisiones y prestaciones del motor. La presente tesis profundiza en este aspecto, y trata de presentar ordenadamente los resultados obtenidos por otros autores y los resultados experimentales propios. Dichos resultados podrían ser empleados como guía para todos los sectores involucrados en el desarrollo técnico, social y comercial del biodiesel (productores, administraciones públicas, consumidores), tal y como se describe a continuación:

- Por los fabricantes de automóviles, en la tarea de rediseño de motores Diesel para emplear biodiesel, puro o en mezclas, en la elección de las estrategias de inyección y sistemas de post-tratamiento más adecuados, y en la optimización del control electrónico durante los transitorios de motor para minimizar las emisiones contaminantes. En la medida en la que estas tareas se realicen, el biodiesel podría convertirse en una ayuda para los fabricantes en el proceso de homologación de sus vehículos.
- Por los productores de biodiesel, principalmente para dotar de argumentos medioambientales la promoción de sus productos, aunque también dichos productores pueden emplear los resultados y conclusiones de este estudio para valorar el posible efecto del tipo de aceite (más o menos insaturado) y de su procedencia (usado en cocina o crudo), empleado éste como materia prima en su proceso productivo.
- Por la administración, para cuantificar el efecto medioambiental y sanitario que debe atribuirse a cada combustible y asignar, en correspondencia, impuestos especiales, tasas de matriculación, peajes, subvenciones o incluso derechos de emisión.

Por otra parte, es indiscutible el enorme interés científico que el biodiesel ha alcanzado en el transcurso de los últimos años, tal y como muestra el crecimiento exponencial de los artículos publicados en el SCI que se muestra en la Figura 1.2, elaborada con datos obtenidos, hasta abril del presente año, en la ISI Web of Knowledge [16].

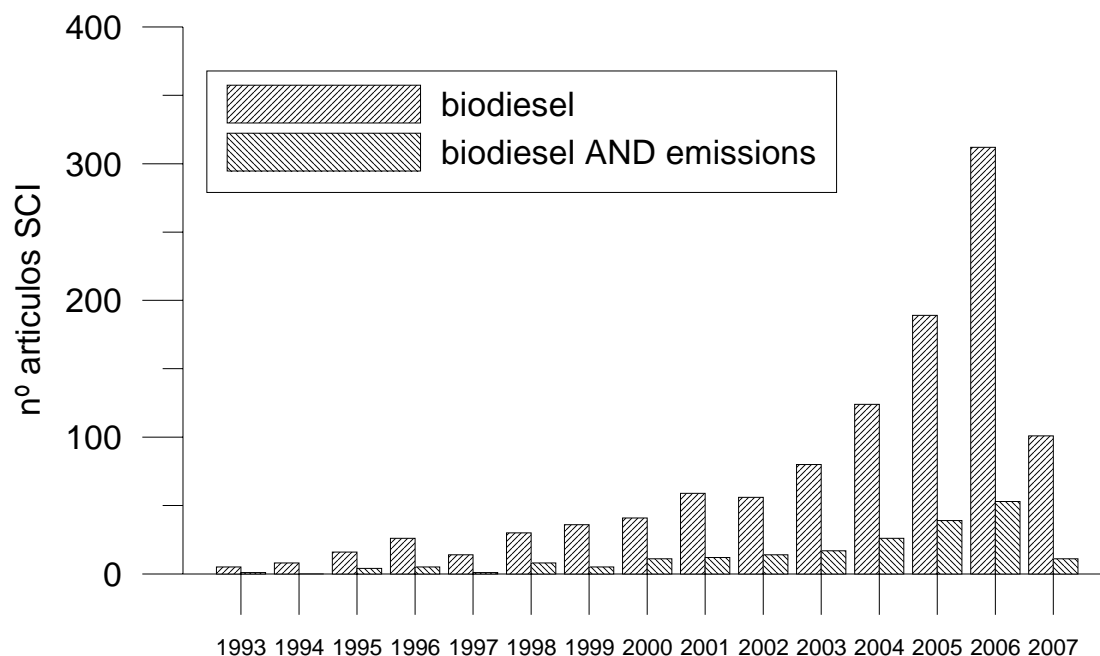


Figura 1.2. Estudio bibliométrico, realizado desde la ISI Web of Knowledge [16].

1.3. ANTECEDENTES.

Esta tesis doctoral se sitúa dentro de la principal línea de investigación de las desarrolladas por el Grupo de Combustibles y Motores, iniciada hace ya nueve años, consistente en el estudio del comportamiento de motores Diesel alimentados con combustibles alternativos. Varios proyectos de investigación y actividades han sido realizados desde entonces, los cuales han servido para ganar experiencia y depurar la metodología de trabajo:

- Red Temática “Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos – Módulos I, II y III –“ (2002-2004), realizada conjuntamente por la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), la Universidad Politécnica de Madrid, la Universidad de Valladolid y las universidades colombianas de Antioquia, del Norte y Nacional de Colombia, y financiada por la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI).
- Proyecto de investigación “Desarrollo de métodos para evaluar el efecto de combustibles alternativos sobre las emisiones de motores Diesel (COMBALT)” (2002-2004), firmado por la UCLM y la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM).
- Proyecto de investigación “Caracterización de emisiones de motores Diesel con biocombustibles obtenidos a partir de nuevas materias primas (EDIBIO)” (2005-2007), financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.
- Proyecto de investigación “Estudio sobre el efecto de mezclas con biogasóleos sobre las emisiones de un motor Diesel de automoción” (Enero 2003-Diciembre 2003), firmado entre la UCLM y Repsol-YPF.

- Proyecto de investigación “Vigilancia de calidad de biocombustibles” (Septiembre 2003-Agosto 2004), realizado conjuntamente entre la UCLM y Biocarburantes de Almadén.
- Proyecto de investigación “Comportamiento y calidad del biodiesel” (Mayo 2005-Mayo 2006), firmado por la UCLM, Biodiesel de Castilla-La Mancha, Recogida de Aceites Vegetales Usados (RAVUSA) y la Agencia Provincial de la Energía de Toledo.
- Proyecto de investigación “Estudio de especificación y comportamiento del biodiesel” (Julio 2005-Julio 2006), firmado entre la UCLM y Ecoproductos de Castilla-La Mancha.
- Proyecto de investigación “Estudio sobre el comportamiento de mezclas con biodiesel en un motor Diesel de automoción” (Agosto 2005-Agosto 2006), firmado entre la UCLM y Repsol-YPF.
- Proyecto de investigación “Estudio bibliográfico del impacto medioambiental del uso del biodiesel, prestaciones y durabilidad de los motores” (Mayo 2006-Noviembre 2006), desarrollado entre la UCLM y la Asociación de Productores de Energías Renovables (APPA).
- Proyecto de investigación “Vigilancia de calidad de biocombustibles” (Mayo 2006-Mayo 2007), firmado entre la UCLM y Biodesarrollo PQV.

También varias tesis doctorales realizadas en el GCM han servido de apoyo a la aquí presentada, por cuanto se centraron en la puesta a punto de equipos y técnicas de medida empleados en la presente tesis y/o presentaron algunos resultados con biodiesel. Ballesteros [17] realizó la puesta a punto del sistema de recogida y caracterización de partículas, y presentó resultados experimentales con gasóleo convencional y biodiesel, puro y en mezclas, sobre un motor Diesel de inyección indirecta. Martos [18] empleó un sistema de muestreo termoforético para analizar las características morfológicas de las partículas (técnica no empleada aquí), y presentó también resultados preliminares con diesel y biodiesel puro. Finalmente, Gómez [19] realizó la puesta a punto del sistema de medida de distribuciones de tamaños de partículas, utilizado en esta tesis. Otras tesis actualmente en curso profundizan en aspectos recogidos, con mayor o menor extensión, en esta tesis, como la medida de prestaciones y emisiones en condiciones transitorias de motor (tesis de María Dolores Cárdenas) o la morfología y tamaños de partículas diesel con diferentes combustibles (tesis de José Martín Herreros).

Por último, numerosos proyectos fin de carrera también han tratado con mayor o menor profundidad aspectos relacionados con las propiedades del biodiesel [20][21] y sus prestaciones y emisiones en motores Diesel [22][23]. Todos ellos, junto con otros actualmente en curso, han sido de gran utilidad y apoyo en la realización de la presente tesis.

1.4. OBJETIVOS.

Dos son los objetivos perseguidos con la realización de esta tesis doctoral, a saber:

- Por un lado, y dado que la bibliografía existente en biodiesel es mucha y, en muchos casos, confusa, realizar una recopilación bibliográfica crítica de los principales aspectos del biodiesel como combustible, tanto en propiedades como en prestaciones y emisiones de motores Diesel alimentados con biodiesel. Se trata, por una parte, de efectuar una recopilación con espíritu crítico tratando de obtener conclusiones propias a partir de la información proporcionada por los autores, y por

otro, de reflejar y justificar las ventajas e inconvenientes del biodiesel en relación con el gasóleo convencional. Especialmente importante resulta que la recopilación bibliográfica recoja los aspectos menos conocidos del biodiesel, y de aquéllos cuya importancia irá en aumento en los próximos años. Éste es el caso de los tamaños y morfología de partículas, o de los sistemas para modificar parámetros de la inyección en función del tipo de combustible, que los autores manejan como posible solución (además de otras posibilidades) para corregir el pequeño incremento de NO_x tradicionalmente medido con biodiesel.

- Por otro, realizar un estudio experimental propio orientado a determinar no sólo el efecto del contenido en biodiesel del combustible sobre las prestaciones y emisiones del motor, sino también el modo en el que las características del biodiesel influyen sobre dichas emisiones y prestaciones. En este sentido, el nivel de insaturación del aceite y su uso previo en cocina son los aspectos más significativos. En lo referente al nivel de insaturación, no debe olvidarse que los aceites empleados actualmente en mayor medida en España para la elaboración del biodiesel son los procedentes de soja y palma, con un nivel de insaturación muy diferente, y por tanto las diferencias (si existen) entre ambos en prestaciones y emisiones pueden ser decisivas en la elección de la materia prima por parte de los productores, y en la aceptación y promoción del biodiesel por parte de todos los sectores implicados. En cuanto al uso previo del aceite, el usado en cocina y posteriormente reciclado para la elaboración de biodiesel es el más ventajoso en cuanto a precio y balance neto de CO_2 , pero su empleo en motores puede tener un comportamiento diferente al del biodiesel procedente de aceite crudo.

1.5. ESTRUCTURA DE ESTA TESIS.

Se ha organizado esta tesis para presentar, en este orden, la revisión bibliográfica referida a propiedades, prestaciones y emisiones con biodiesel, la instalación experimental empleada en la realización de los ensayos, la metodología empleada y, finalmente, los resultados y las conclusiones alcanzadas.

En el capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica de las propiedades del biodiesel como combustible (diferencias respecto al diesel convencional, tendencias en mezclas diesel-biodiesel, influencia de la materia prima del biodiesel). Se ha prestado especial atención a aquéllas que presentan mayor controversia y que suponen barreras a la utilización del biodiesel en vehículos Diesel, como son las propiedades de flujo en frío y la estabilidad a la oxidación.

En el capítulo 3 se ha realizado una recopilación del efecto del biodiesel sobre las prestaciones y emisiones de los motores. Especialmente detalladas están las principales emisiones contaminantes de este tipo de motores, a saber, óxidos de nitrógeno y partículas. Los aspectos más novedosos, como el tamaño de partículas, también han sido recogidos.

La instalación experimental empleada se presenta en el capítulo 4, mostrando las especificaciones técnicas más importantes de los equipos utilizados, y describiendo el funcionamiento de los que se han considerado más importantes. Tanto los equipos de medida de propiedades como los de medida del comportamiento del motor (consumos, prestaciones, emisiones, adquisición de datos para el diagnóstico de la combustión) han sido incluidos.

En el capítulo 5 se describe el diseño experimental utilizado en los ensayos de esta tesis, describiendo la selección de los modos estacionarios y secuencias transitorias, los combustibles empleados y la rutina de ensayos.

En los capítulos 6 y 7 se presentan los resultados experimentales obtenidos en la tesis. El capítulo 6 recoge aquéllos relativos a las propiedades de los combustibles, y el capítulo 7 los relacionados con el efecto de los mismos en el motor. La posible influencia de la naturaleza y procedencia del biodiesel ha sido igualmente considerada.

Finalmente, el capítulo 8 presenta las conclusiones más relevantes alcanzadas en los capítulos anteriores, además de una propuesta de trabajos futuros.

1.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 1.

- [1] Asociación Nacional de Fabricantes de Automóviles y Camiones (ANFAC). <http://www.anfac.com/global.htm>
- [2] Asociación de Productores de Energías Renovables (APPA), PriceWaterHouseCoopers, 2005. Una estrategia de Biocarburantes para España (2005-2010). Disponible on line en: http://www.appa.es/descargas/Estrategia_Biocarbur_APPA.pdf
- [3] Corporación de Reservas Estratégicas y Productos Petrolíferos del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo (CORES), 2006. www.cores.es
- [4] Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007. Precios de carburantes y combustibles 2005-2006. Disponible on line en: <http://www.mityc.es/NR/rdonlyres/CC7560F1-03D3-41C2-92FD-E11AA7DCE368/0/92comparacion20052006.pdf>
- [5] Commission of the European Communities, 2007. Comunicación de la Comisión Europea por la que se revisa la estrategia comunitaria para reducir las emisiones de CO₂ en los automóviles (COM(2007) 19).
- [6] EUCAR, JRC, CONCAWE, 2007. Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. Disponible on line en: http://ies.jrc.ec.europa.eu/media/scripts/getfile.php?file=fileadmin/H04/Well_to_Wheels/slides/WTW_010307.pdf
- [7] Toyota motor corporation, 2004. Well-to-Wheel Analysis of Greenhouse Gas Emissions of Automotive Fuels in the Japanese Context. Disponible on line en: <http://www.mizuho-ir.co.jp/english/knowledge/documents/wtwghg041130.pdf>
- [8] Agarwal A.K., 2006. Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* doi:10.1016/j.pecs.2006.08.003.
- [9] Ministerio de Medio Ambiente, Ministerio de Educación y Ciencia, Ciemat, 2006. Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte. Fase II: Análisis de Ciclo de Vida Comparativo del Biodiésel y del Diésel.
- [10] Commission of the European Communities, 2007. Communication from the Commission to the European Council and the European Parliament: an Energy Policy for Europe.
- [11] Asociación de Productores de Energías Renovables, 2007. Comunicado de Prensa. Disponible on line en: www.appa.es/descargas/APPA_Produccion_de_Biocarburantes_en_2006_Mar07.pdf
- [12] Álvarez C., 2007. El lado oscuro de los biocarburantes. *Energías Renovables* (abril 2007), 74-78.
- [13] Pimentel D., Patzek T.W., 2005. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. *Natural Resources Research* **14**(1), 65-75.
- [14] Giampietro M., Mayumi K., Ramos-Martin J., 2006. Can biofuels replace fossil energy fuels? A multi-scale integrated analysis based on the concept of societal and

- ecosystem metabolism: part 1. *International Journal of transdisciplinary Research* **1(1)**, 51-87.
- [15] Carpintero O., 2007. Biocombustibles y uso energético de la biomasa: un análisis crítico. Disponible on line en: <http://www.rebellion.org/noticia.php?id=50111>
- [16] ISI Web of Knowledge. <http://portal.isiknowledge.com>
- [17] Ballesteros R., 2002. Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [18] Martos F.J., 2006. Caracterización morfológica de las partículas diesel. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [19] Gómez M.A., 2006. Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [20] Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [21] Ramírez P., 2004. Caracterización de biocombustibles para motores Diesel. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200605, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [22] Muñoz F., 2005. Diagnóstico experimental de la combustión de un motor utilizando diferentes tipos de biogasóleos. *Proyecto Fin de Carrera, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [23] Agudelo A.F., 2004. Diagnóstico termodinámico de un motor Diesel de inyección directa funcionando con ésteres metílicos de aceites vegetales. *Proyecto Fin de Carrera, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES.	13
2.1. INTRODUCCIÓN.....	13
2.2. DENSIDAD.	15
2.3. MÓDULO DE ELASTICIDAD Y VELOCIDAD DEL SONIDO.	19
2.4. VISCOSIDAD.	21
2.5. LUBRICIDAD.	25
2.6. CURVA DE DESTILACIÓN.	28
2.7. PODER CALORÍFICO.	31
2.8. NÚMERO DE CETANO.	35
2.9. PROPIEDADES DE FLUJO EN FRÍO.	41
2.10. ESTABILIDAD.....	49
2.10.1. Introducción.....	49
2.10.2. Tipos de estabilidad.....	50
2.10.3. Mecanismo químico del proceso de oxidación.	52
2.10.4. Índices y ensayos relacionados con la estabilidad del biodiesel.	55
2.10.4.1. Introducción.	55
2.10.4.2. Parámetros de composición.	55
2.10.4.3. Medida de productos primarios de la oxidación.....	59
2.10.4.4. Medida de productos secundarios de la oxidación.	59
2.10.4.5. Medida de propiedades físicas.	61
2.10.4.6. Métodos de medida de la resistencia a la oxidación.....	61
2.10.5. Antioxidantes.	64
2.10.6. Consecuencias de la pérdida de estabilidad del biodiesel sobre la operación del motor.....	68
2.11. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 2.....	72

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES.

2.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo 2 se presentan y comparan las propiedades, físicas y químicas, más importantes de diesel y biodiesel desde el punto de vista de su uso como carburantes en motores de encendido por compresión. Un conocimiento de las mismas, en mayor o menor profundidad, es importante tanto directa como indirectamente ya que:

- Directamente, muchas de las propiedades que se comentan en el capítulo están limitadas en las normas de calidad del gasóleo (en Europa, EN 590) y del biodiesel (en Europa, EN 14214) para asegurar el correcto funcionamiento de los motores. La importancia de esta consideración es doble en el caso del biodiesel puesto que éste no sólo debe cumplir todas sus especificaciones propias, reguladas en la norma EN 14214, sino también las de la EN 590 en el caso de ser utilizado como combustible de automoción, ya sea puro o mezclado con gasóleo convencional. Esto último constituye por sí solo una limitación al porcentaje de biodiesel que será posible mezclar con diesel, al margen de las limitaciones expresas en la EN 590 respecto al contenido en ésteres metílicos del gasóleo (limitación no transpuesta en el RD 61/2006 español), ya que las propiedades del biodiesel son diferentes a las del diesel convencional.
- Indirectamente, las propiedades de los combustibles afectan a la operación del motor, influyendo, en mayor o menor medida, en sus prestaciones, emisiones y durabilidad. Por ejemplo, y adelantando parte del contenido que será explicado a lo largo de este capítulo, la densidad y el poder calorífico determinan el consumo de combustible del vehículo y limitan su potencia a plena carga, mientras que la tendencia a la oxidación del combustible puede influir en la obstrucción de inyectores y filtros y en la formación de depósitos en el interior de la cámara de combustión.

En todos los apartados del capítulo, cada uno de ellos dedicado a una propiedad, se ha tratado de seguir el mismo esquema al presentar la información para facilitar su entendimiento, tratando de dar respuesta, siempre que se haya encontrado información en bibliografía, a las siguientes preguntas:

1. ¿Qué es esa propiedad? ¿Cómo se define?
2. ¿Cómo afecta al funcionamiento de los motores diesel?
3. ¿Cuáles son los valores numéricos aproximados de dicha propiedad en gasóleo y biodiesel?
4. ¿Cómo afecta la materia prima (longitud de cadena, insaturaciones) del biodiesel a esa propiedad?
5. ¿Cómo afecta la presencia de contaminantes en el biodiesel (glicerina, peróxidos, etc.) a la misma?
6. ¿Es su tendencia lineal en mezclas diesel-biodiesel?

No todas las propiedades han sido igualmente desarrolladas. Aquéllas sobre las que existe mayor bibliografía y que plantean más problemas a la incorporación del biodiesel al mercado de los carburantes se han tratado con mayor profundidad. Es el caso de las propiedades de flujo en frío, en el apartado 2.9, y la estabilidad a la oxidación, apartado 2.10.

Finalmente, cabe señalar que la bibliografía disponible en lo que a biodiesel se refiere es, en general, muy amplia, si bien no siempre los trabajos publicados cumplen con los mínimos de calidad esperable, especialmente los que presentan resultados

experimentales sobre motor. Por ello, la recopilación bibliográfica de esta tesis, se ha tratado de manejar la bibliografía más actual. La Figura 2.1 muestra un cronograma de los artículos empleados, siendo aproximadamente la mitad de ellos posteriores a 2004. También se ha otorgado preferencia a los artículos pertenecientes a revistas de contrastada calidad y con un alto factor de impacto, como se observa en la Tabla 2.1, e informes y trabajos públicos de diversos organismos relacionados directa o indirectamente con el biodiesel, como National Renewable Energy Laboratory, National Biodiesel Board o Environmental Protection Agency, cuya labor en el campo del biodiesel está fuera de toda duda.

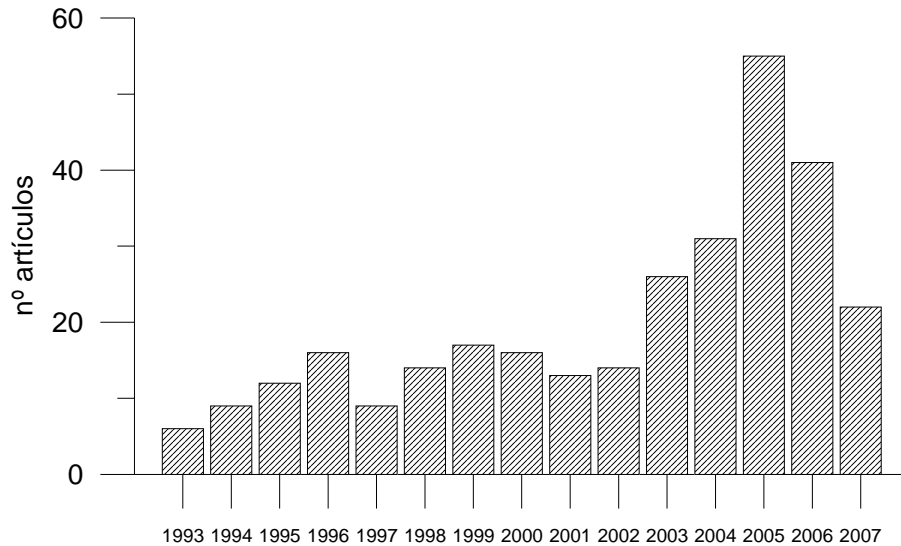


Figura 2.1. Número de artículos revisados para la elaboración de la revisión bibliográfica.

Tabla 2.1. Fuentes bibliográficas manejadas en mayor medida.

Fuente	Número artículos revisados	Ranking	F. impacto (2005)
SAE <i>paper</i>	40		
Fuel	33	9/63*	1.674
Congresos, conferencias, presentaciones	27		
ASAE (<i>papers y meeting presentations</i>)	17		
Tesis y proyectos fin de carrera	14		
Energy and Fuels	11	10/63*	1.494
Trabajos de NREL (National Renewable Energy Laboratory, Dep. of State, USA)	11		
Journal of American Oil Chemistry Society	8	6/125***	7.419
Environmental Science and Technology	7	1/37**	4.054
Energy Conversion and Management	6	16/63*	1.244
Bioresource Technology	6	8/63*	1.863
Renewable Energy	5	22/63*	0.795
Trabajos de la EPA	5		
Biomass and Bioenergy	4	14/63*	1.311
Applied Thermal Engineering	4	18/41 ⁺	0.777

* Posición dentro del grupo de revistas pertenecientes a "Energy & Fuels".

** Posición dentro del grupo de revistas pertenecientes a "Engineering: Environmental".

*** Posición dentro del grupo de revistas pertenecientes a "Chemistry: Multidisciplinary".

+ Posición dentro del grupo de revistas pertenecientes a "Thermodynamics".

2.2. DENSIDAD.

Se define la densidad de un líquido como su masa por unidad de volumen. La densidad del biodiesel es superior a la del diesel convencional [1][2][3][4][5], por lo que un motor con sistema de inyección volumétrico admite más masa de combustible por cilindro y ciclo, bajo las mismas condiciones de régimen, posición de acelerador y temperatura, cuando opera con biodiesel [1].

Esta propiedad se emplea en el cálculo del índice de cetano (ver apartado 2.8), y puede afectar al desarrollo del proceso de combustión en la cámara en la medida en que entre más o menos cantidad de combustible [1]. La densidad es una propiedad a tener en cuenta en el transporte y almacenamiento del combustible [6], influye en la operación del sistema de inyección [7], en el proceso de atomización del combustible [8] (aunque en menor medida que la viscosidad) y, junto con otras propiedades físicas del combustible, en el instante de inicio de la inyección [9][10], tal y como se expone en el capítulo 3.

La densidad del biodiesel está relacionada con otras propiedades del mismo (viscosidad, compresibilidad y número de cetano, entre otras) al depender todas ellas de la estructura molecular, entendiendo por ésta el grado de saturación y la longitud de cadena (número de átomos de carbono) [6][11]. En este sentido, Graboski *et al.* [11] encontraron buenos coeficientes de correlación lineal de la densidad con el número de cetano y el índice de yodo, e incluso con la emisión de NO_x en un determinado motor diesel (a mayor densidad, menor número de cetano y mayor índice de yodo y emisión de NO_x). Por tanto y según estos autores, es posible emplear la densidad, propiedad cuya medida resulta fácil, rápida, precisa y poco costosa, para estimar otras propiedades. Por el contrario, la correlación lineal de la densidad con la viscosidad y la emisión de partículas no fue buena, si bien se detectó un claro incremento de la emisión de partículas para biodiesel con valores muy elevados de densidad debido a la mala operabilidad del motor con esos combustibles.

Las normas de calidad de combustible diesel establecen valores límite para esta propiedad, ya que los sistemas de inyección están optimizados en un rango más o menos estrecho de densidad para mantener la dosificación de combustible. Una densidad demasiado baja elevaría el consumo volumétrico de combustible, perjudicando al usuario final. Por otra parte, una densidad demasiado elevada en el caso del biodiesel limitaría aún más la proporción máxima de biodiesel que puede ser mezclada con gasóleo para que la mezcla resultante cumpla con la EN 590, por lo que puede hablarse de un carácter limitante de la densidad. A continuación (Tabla 2.2) se muestran estos límites en la norma europea y en la americana.

Tabla 2.2. Densidad (a 15 °C) en las normas de combustible diesel.

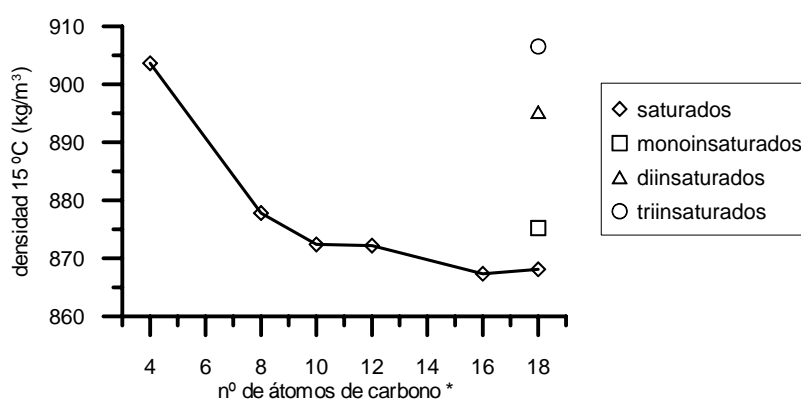
ASTM D975	Estados Unidos	Diesel Convencional*	max. 39 °API **
ASTM D6751	Estados Unidos	Biodiesel	Sin limitación
EN 590	Europa	Diesel Convencional	820-845 kg/m ³
EN 14214	Europa	Biodiesel	860-900 kg/m ³

* En esta tabla, y en sucesivas, se refiere al combustible diesel No. 2, bajo contenido en azufre.

** Límite referido a la gravedad API a 60 °F (15.56 °C).

La densidad de los biodiesel y ésteres metílicos puros, a 15 °C, aumenta al disminuir la longitud de cadena y el grado de saturación. Graboski *et al.* [11] proporcionan medidas experimentales de densidad (a 15 °C) de siete muestras de ésteres metílicos puros, si bien esta pureza va desde el 99.2% en el caso de la muestra del éster metílico láurico, hasta el 52.6% del esteárico o el 61.2% del linolénico. Aunque los

valores medidos no pueden ser considerados representativos de los ésteres puros, debido a la escasa pureza de algunas de las muestras, es posible realizar un simple cálculo con los datos aportados en [11] y la composición en ésteres de sus muestras para hallar la densidad de los ésteres metílicos puros si se supone que la densidad de una mezcla de ésteres metílicos es lineal con la composición de la misma (hipótesis empleada para ésteres metílicos puros por [12] con errores inferiores al 1%, y por [1][6] para mezclas diesel-biodiesel). Realizado este cálculo, los resultados se muestran gráficamente en la Figura 2.2, donde además se han incluido los valores de dos ésteres puros medidos a 20 °C por Klopffestein [13]. Se observa que, en general, la densidad aumenta al disminuir la longitud de cadena y el grado de saturación, y que para los ésteres presentes en los distintos tipos de biodiesel (el C4:0, C8:0 y C10:0 no son habituales) la densidad es más sensible al grado de saturación que a la longitud de cadena. Sin embargo, esta tendencia de la densidad con la longitud de cadena parece no cumplirse a mayores temperaturas (ver discusión más abajo).



* En esta figura y en sucesivas se refiere al número de átomos de carbono del ácido graso asociado (como en bibliografía).

Figura 2.2. Densidad, a 15 °C, de algunos ésteres metílicos puros (valores calculados a partir de las medidas de [11]). La densidad de los ésteres de 8 y 10 átomos de carbono fue medida a 20 °C por Klopffestein [13].

Además, la mayor longitud de cadena de los ésteres etílicos hace que su densidad a 15 °C sea menor respecto de sus correspondientes ésteres metílicos (ver Tabla 2.3, y [9][11]). Por otra parte, el efecto de la presencia de un grupo hidroxilo en la molécula de un éster (por ejemplo, el éster ricinoleico (C18:1 OH) presente en el aceite de ricino o el éster lesquerólico presente en el aceite de *lesquerella* [14]) también ha sido estudiado en bibliografía. Cvengros *et al.* [15] midieron la densidad a 15 °C de dos biodiesel, metílico y etílico, procedentes de aceite de ricino, resultando de 924 y 914 kg/m³, respectivamente, ambos valores mayores que el límite máximo permitido por la EN 14214 (ver Tabla 2.2).

La Tabla 2.3 presenta los valores de densidad a 15 °C de distintos biodiesel según el aceite de origen y el alcohol utilizado en la transesterificación (valores recogidos en varias fuentes bibliográficas). Se observa que la densidad del biodiesel es alrededor de un 6% mayor que la del diesel convencional, por lo que en un motor operando en las mismas condiciones de régimen y posición de acelerador inyecta más masa de combustible cuando emplea biodiesel.

La densidad del diesel y biodiesel disminuye con la temperatura [6][7][9][12]. Clements [12] propone sendas ecuaciones lineales para calcular la variación de la densidad de ésteres metílicos puros con la temperatura (ecuación (2.1.a)) y la densidad de mezclas de ésteres metílicos (ecuación (2.1.b)), si bien estas ecuaciones sólo son válidas en un rango de temperaturas que varía para cada éster. La ecuación (2.1.a)

también es empleada por Yuan *et al.* [6] para estimar la viscosidad del diesel, biodiesel y mezclas de ambos en función de la temperatura, obteniendo muy buenos resultados ($R^2_{min} = 0.999$), y por Van Gerpen *et al.* [19] para un biodiesel de soja, con una precisión del 0.3%. De los coeficientes de ajuste obtenidos por [6] se deduce que la densidad del biodiesel es ligeramente más sensible a los cambios de temperatura que la del diesel. Además, el efecto de la temperatura en la densidad de ambos, diesel y biodiesel, es más pronunciado que en otros líquidos (agua, por ejemplo) por lo que no debe ser despreciado [19]. Tate *et al.* [20] miden la densidad de ésteres metílicos y etílicos con la temperatura, y encuentra que la densidad del biodiesel disminuye 1.23 kg/m³ por cada °C.

Tabla 2.3. Densidad (15 °C) de distintos biodiesel. Valores recogidos en [1][2][4][15][16][17][18].

Combustible	Densidad a 15 °C (kg/m ³)
Diesel convencional	820/845 [1]
Éster metílico de soja	885.3 [2]
Éster metílico de colza, bajo erúcico	880 [4]
Éster metílico de colza, alto erúcico	882.0 [2]
Éster metílico de girasol	880 [18]
Éster metílico de grasa animal	875.6 [2]
Éster metílico de palma	870.0 [16]
Éster metílico de aceite usado	883 [1]
Éster etílico de soja	881.0 [2]
Éster etílico de colza, alto erúcico	876 [2]
Éster etílico de aceite usado	871.6 [17]
Éster etílico de grasa animal	871.0 [2]
Éster metílico de aceite de ricino	924.4 [15]
Éster etílico de aceite de ricino	914.3 [15]

$$\rho_i = a_i t + b_i \quad (2.1.a)$$

$$\rho_m = \sum_{i=1}^n y_i (a_i t + b_i) \quad (2.1.b)$$

donde a_i , b_i son coeficientes de ajuste a partir de datos experimentales.

Nuevamente Yuan *et al.*, pero en otro trabajo [21], utilizan la ecuación (2.2), deducida a partir de la ecuación general de Rackett para densidades de líquidos, para estimar la densidad de ésteres metílicos puros. Mediante leyes de mezcla apropiadas [21] es posible utilizar esta misma ecuación para predecir la viscosidad de un biodiesel cualquiera a partir de su composición en ésteres puros. El máximo error cometido en el rango 0-100 °C fue 0.1%, pero son necesarias dos densidades experimentales y una buena estimación de las propiedades críticas del compuesto.

$$\rho = \rho_R \cdot Z_{RA}^{-\phi}; \quad \phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}} - \left(1 - \frac{273.15}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}} \quad (2.2)$$

donde:

ρ_R : densidad medida experimentalmente a una temperatura de referencia (kg/l).

Z_{RA} : constante única para cada compuesto. Se determina midiendo experimentalmente la densidad a una temperatura distinta de la anterior.

T : temperatura (K).

T_c : temperatura crítica (K). Se determina mediante métodos de contribución de grupos. Si se trata de un biodiesel, se determina primero la de sus componentes y luego se aplican las leyes de mezcla presentadas en [21].

Por su parte, Tat [9] propone una ecuación para calcular la densidad de distintos combustibles (diesel, biodiesel, ésteres puros y mezclas) en función de la presión y la temperatura. Si bien la ecuación (2.3) es lineal en presión y cuadrática en temperatura, la aproximación lineal en temperatura es suficientemente buena, según este mismo autor. El mayor error estándar obtenido fue de 0.001.

$$\rho = C_1 t^2 + C_2 t p + C_3 t + C_4 p + C_5 \quad (2.3)$$

donde:

C_i : coeficientes de ajuste a partir de datos experimentales.

t : temperatura (°C).

p : presión (MPa).

En las gráficas presentadas por Tat [9] se observa que la densidad aumenta linealmente con la presión y disminuye casi linealmente con la temperatura. Además, para ésteres saturados la disminución con la temperatura fue menos pronunciada al aumentar la longitud de cadena. Esto hace que, aunque la densidad a 15 °C sea mayor cuanto menor es la longitud de cadena, esta tendencia no sea válida para mayores temperaturas. En concreto, la densidad del éster metílico butanoico (C4:0) es aproximadamente igual a la del láurico a unos 100 °C.

Los mejores resultados en cuanto a exactitud fueron obtenidos por Rodríguez-Antón *et al.* [7], quienes emplean la ecuación (2.4), derivada a partir de la ecuación de Tait, para ajustar la variación de la densidad de diesel y biodiesel con la presión y temperatura. Estos autores obtienen una desviación cuadrática media de las medidas experimentales respecto del valor obtenido con la ecuación (2.4) de 0.0075%, y una desviación máxima de 0.023%. En su artículo [7] proponen otros dos métodos, de menor complejidad y precisión, para el cálculo de densidad en función de presión y temperatura.

$$\rho = \frac{C_1 + C_2(t - 15) + C_3(t - 15)^2}{1 - C_4 \ln\left(\frac{C_5 + p}{C_5 + 0.1}\right)} \quad (2.4)$$

En los resultados presentados por ambos, [7] y [9], se observa que la densidad de diesel y biodiesel aumenta con la presión.

Finalmente, la densidad de las mezclas de diesel y biodiesel se comporta linealmente con la proporción de ambos compuestos en la mezcla [1][6][9][22][23], siendo también este comportamiento propio de mezclas de biodiesel y etanol [24]. Yuan *et al.* [6] emplean la ley de mezcla diesel-biodiesel expresada en la ecuación (2.5), obteniendo un error máximo del 0.15%.

$$\rho_{r,m} = \rho_{r,d} y_d + \rho_{r,b} y_b \quad (2.5)$$

donde:

$\rho_{r,m}$, $\rho_{r,d}$, $\rho_{r,b}$: densidad relativa de la mezcla, diesel y biodiesel, respectivamente.

y_d , y_b : fracción másica de diesel y biodiesel en la mezcla, respectivamente.

Por su parte, Kegl [25] aporta la única correlación encontrada en bibliografía para calcular directamente la densidad de una mezcla diesel-biodiesel en función de su contenido en biodiesel, presión y temperatura. Esta correlación, ecuación (2.6), sólo es válida con el combustible diesel y biodiesel (de colza) empleados por el autor, pero puede ser empleada como referencia para desarrollar expresiones similares para otros combustibles diesel y biodiesel.

$$\rho = y_b(0.0543p + 877) + (1 - y_b)(0.0611p + 826) - ((t - 20) \cdot 0.88) \quad (2.6)$$

2.3. MÓDULO DE ELASTICIDAD Y VELOCIDAD DEL SONIDO.

El módulo de elasticidad (conocido en literatura como módulo de *bulk*, inversa del módulo de compresibilidad), que se define según la ecuación (2.7) [7][9] (si bien dicha ecuación puede variar ligeramente en función de los autores consultados) y la velocidad del sonido de un combustible son dos de los parámetros que más afectan al funcionamiento del sistema de inyección diesel, y que determinan el instante en el que se inicia la misma. Este aspecto será tratado ampliamente en el capítulo 3 de esta tesis, dentro del apartado correspondiente a diagnóstico de la combustión, pero puede adelantarse que cuanto mayores son el módulo de elasticidad y la velocidad del sonido del combustible, antes se inicia la inyección [10][25][26].

$$K_{T,S} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,S} \quad (2.7)$$

donde V y p son el volumen (m^3) y la presión (Pa), respectivamente.

Está aceptado en bibliografía que ambos parámetros son mayores en el biodiesel que en el diesel [7][10][26][27][28][29], ver Tabla 2.4, aunque también existen autores que encuentran dependencia de la presión. Por ejemplo, Rodríguez-Antón *et al.* [7] midieron el módulo de elasticidad de un combustible diesel y dos biodiesel puros procedentes de aceite de colza y de girasol en un rango amplio de presiones (hasta 1400 bar) y de temperaturas (20-80 °C). Resultó que el módulo de elasticidad del biodiesel era superior al del diesel para todo el rango de temperaturas, pero sólo hasta presiones de unos 700 bar. Para mayores presiones, ocurría lo contrario. Chico [10] recogió la misma propiedad para un diesel de referencia y tres biodiesel puros (uno de girasol y dos de aceites usados) utilizando las ecuaciones propuestas por Rodríguez-Antón *et al.* [7] (y obteniendo, por tanto, las mismas tendencias). Tat *et al.* [9][27] midieron el módulo de elasticidad y la velocidad del sonido de un combustible diesel y varios biodiesel de distintos orígenes, además de ésteres metílicos puros, para el mismo rango de temperaturas que los autores anteriores, pero presiones siempre menores de 340 bar. Obtuvieron que tanto el módulo de elasticidad como velocidad del sonido fueron mayores con los biodiesel y ésteres puros. Incluso, extrapolando los valores de Tat *et al.* [9][27] hasta presiones superiores a 1000 bar, aproximadamente, el módulo de elasticidad del biodiesel seguía siendo mayor que el del diesel convencional.

Por otra parte, todos los autores mencionados proponen ecuaciones para el cálculo de estas propiedades en función de presión y temperatura. Aunque no se presentan aquí, dichas ecuaciones muestran que el módulo de elasticidad y la velocidad del sonido aumentan con la presión y disminuyen con la temperatura [7][9][10][27].

Tabla 2.4. Módulo de elasticidad y velocidad del sonido de varios combustibles, a presión atmosférica y temperatura de 40 °C. Datos obtenidos de [10][27].

Combustible	Módulo de elasticidad (MPa)	Velocidad del sonido (m/s)
Diesel convencional [27]	1394.4	1298.9
Éster metílico de soja [27]	1562.4	1342
Éster metílico de colza, bajo erúcico [27]	1562.1	1343.4
Éster metílico de colza, alto erúcico [27]	1417	
Éster metílico de girasol [10]	1420	
Éster metílico de grasa animal [27]	1515.7	1330
Éster metílico de aceite usado [27]	1537.9	1339
Éster etílico de soja [27]	1547.1	1340.1

Los datos recogidos por Tat *et al.* [9][27] para ésteres metílicos puros permiten estudiar el efecto de la materia prima del biodiesel en ambas propiedades. La Figura 2.3 representa el módulo de elasticidad y la velocidad del sonido frente a la longitud de cadena y el grado de insaturación. Se observa un aumento asintótico de ambas propiedades con la longitud de cadena y aproximadamente lineal con la insaturación. Estos autores también estudiaron, para varias presiones y temperaturas, el efecto del alcohol empleado en el proceso productivo, y encontraron que tanto el módulo de elasticidad como la velocidad del sonido eran ligeramente mayores en ésteres metílicos, si bien en muchos casos las diferencias no eran estadísticamente significativas.

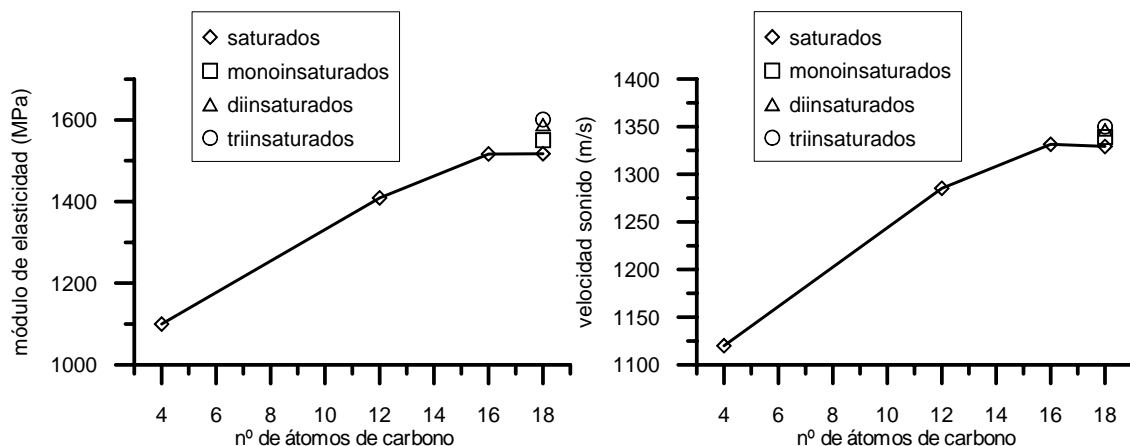


Figura 2.3. Módulo elástico y velocidad del sonido para ésteres metílicos puros, a presión atmosférica y 40 °C. Datos recogidos en [9][27].

El efecto de la oxidación del biodiesel también ha sido estudiado por Tat *et al.* [27]. Estos autores midieron el módulo de elasticidad y la velocidad del sonido en dos muestras de biodiesel de soja, una de ellas oxidada hasta alcanzar una concentración de peróxidos de 1861 mg/kg, casi un orden de magnitud superior a la del biodiesel sin oxidar. Ambas propiedades fueron muy ligeramente superiores en el caso del biodiesel oxidado.

Finalmente, estas dos propiedades han sido estudiadas por Tat [9] para mezclas diesel-biodiesel, quien comprobó experimentalmente que su evolución es completamente lineal con el porcentaje de biodiesel en la mezcla.

2.4. VISCOSIDAD.

La viscosidad de un líquido se define como la resistencia del mismo a fluir, y en términos microscópicos se relaciona con las interacciones intermoleculares, además de la forma y tamaño de las moléculas. La viscosidad del biodiesel es superior a la del diesel convencional [1][2][30][31][32], pero un orden de magnitud inferior a la de su aceite de origen [30][32]. Esta gran diferencia entre la viscosidad del biodiesel y su aceite de origen puede ser aprovechada para monitorizar el avance de la reacción de transesterificación [33][34]. Debido a que los polímeros formados durante la oxidación del biodiesel incrementan la viscosidad de éste, también se puede emplear como variable de control del proceso de oxidación [35].

La viscosidad del combustible afecta a la inyección del mismo [1], a la atomización, formación del chorro y tamaño de las gotas [1][2][8][36][37][38], a la operación de los componentes del sistema de inyección, tales como la propia bomba [7][36], e incluso al instante de inicio de la inyección en sistemas de inyección hidráulicos [1][27][39]. Cuanto mayor es la viscosidad del combustible, mayor es el tamaño de gota y peor el proceso de atomización [2][8][30][31], siendo además la viscosidad el parámetro del combustible que más influye en la atomización [8]. Allen *et al.* [31] encontraron que el tamaño de gota, calculado como el diámetro medio de Sauter, es mayor en el biodiesel respecto del diesel, siendo esta variación desde el 7% en el caso del biodiesel procedente de aceite de coco hasta el 40% para el procedente de aceite de colza alto erúxico. El proceso de combustión también se ve afectado por la viscosidad del combustible, habiéndose relacionado mayores viscosidades con la formación de depósitos en la cámara [30][36] e incluso incrementos en las emisiones de NO_x [40].

Las normas europeas y americanas limitan tanto el valor superior de la viscosidad cinemática (por las razones anteriormente descritas y para facilitar el flujo de combustible a través de orificios, líneas de inyección y toberas del inyector [1]) como el inferior (por posibles fugas de combustible en las juntas, bomba de inyección e inyectores [41][42], y por posibles pérdidas de lubricidad [42], si bien esta última propiedad y la viscosidad no deben ser confundidas [43]). Además, una viscosidad demasiado elevada podría aumentar la presión de inyección y con ella el desgaste de los equipos de inyección, disminuyendo su vida útil [42]. La Tabla 2.5 presenta estos límites, tanto en norma europea como americana, para diesel convencional y biodiesel.

Tabla 2.5. Viscosidad cinemática (a 40 °C) en las normas de combustible diesel.

ASTM D975	Estados Unidos	Diesel Convencional	1.9-4.1 cSt
ASTM D6751	Estados Unidos	Biodiesel	1.9-6 cSt
EN 590	Europa	Diesel Convencional	2.0-4.5 cSt
EN 14214	Europa	Biodiesel	3.5-5.0 cSt

Para los distintos tipos de biodiesel y de ésteres metílicos puros de ácidos grasos la viscosidad aumenta con la longitud de cadena (número de átomos de carbono) y con el grado de saturación [2][30][31][44]. Este comportamiento se observa en la Figura 2.4, construida a partir de los valores de viscosidad dinámica recogidos por Swern [44] y los de viscosidad cinemática presentados por Knothe [30] y Knothe *et al.* [32], donde también se refleja que las variaciones de viscosidad con la saturación de los ésteres metílicos se hacen más pequeñas a medida que aumenta el número de enlaces dobles. Las diferencias de viscosidad entre ésteres puros son más pronunciadas en el caso de la viscosidad cinemática que en el de la viscosidad dinámica. Esto se debe a que la viscosidad cinemática es el cociente entre viscosidad dinámica y densidad, y ésta

aumenta al disminuir la longitud de cadena y el grado de saturación (ver apartado 2.2). Por otra parte, la mayor longitud de cadena del etanol frente al metanol hace que los ésteres etílicos sean ligeramente más viscosos que los correspondientes ésteres metílicos (Tabla 2.6, y [30][31][45]). Por la misma razón, el éster isopropílico de grasa animal es más viscoso que su correspondiente éster etílico [46].

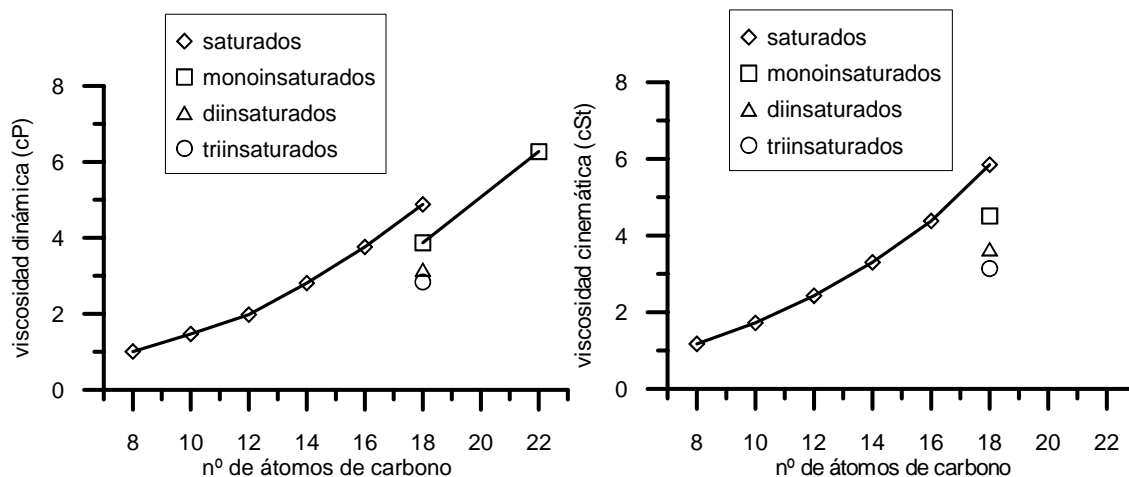


Figura 2.4. Viscosidad dinámica (izqda.) y cinemática (dcha.), a 40 °C, de ésteres metílicos puros (valores recogidos de [44] y [30][32], respectivamente).

Cvengros *et al.* [15] estudiaron el efecto de grupos hidroxilos en el biodiesel. Al medir la viscosidad cinemática de dos biodiesel, metílico y etílico, obtenidos a partir de aceite de ricino, rico en éster ricinoleico (C18:1 OH), obtuvieron a 40 °C valores de 13-14 cSt, muy por encima de las normativas actuales (ver Tabla 2.5).

La Tabla 2.6 presenta los valores de viscosidad cinemática de distintos biodiesel según el aceite de origen y el alcohol utilizado en la transesterificación (valores recogidos de una o varias fuentes bibliográficas), si bien los valores de cada muestra concreta dependen fuertemente de la composición en ésteres metílicos, así como de las impurezas (monoglicéridos, triglicéridos, glicerina, ...) presentes en el combustible final [2][31][40]. El hecho de que la viscosidad de varios biodiesel en un artículo recogido por Canakci *et al.* [47] correlacionara con el contenido en éster apoya esta afirmación.

Tabla 2.6. Viscosidad cinemática (40 °C) de distintos biodiesel. Valores recogidos en [1][2][15][16][17][18].

Combustible	Viscosidad cinemática (cSt)
Diesel convencional	2.6 [2]
Éster metílico de soja	4.08 [2]
Éster metílico de colza, bajo erúcico	3.7 [1]
Éster metílico de colza, alto erúcico	4.83 [2]
Éster metílico de girasol	4.6 [18]
Éster metílico de grasa animal	4.80 [2]
Éster metílico de palma	4.5 [16]
Éster metílico de aceite usado	5 [1]
Éster etílico de soja	4.41 [2]
Éster etílico de colza, alto erúcico	6.17 [2]
Éster etílico de aceite usado	5.78 [17]
Éster etílico de grasa animal	5.93 [2]
Éster metílico de aceite de ricino	13.34 [15]
Éster etílico de aceite de ricino	13.87 [15]

Allen *et al.* [31] predicen la viscosidad dinámica del biodiesel y de mezclas sintéticas de ésteres puros, tanto metílicos como etílicos, a partir de la viscosidad de los componentes empleando la ley logarítmica de Grunberg-Nissan simplificada (ecuación (2.8)). El error medio cometido en estas predicciones estuvo en el rango del 2.1-3.7%. También Joshi *et al.* [48] emplearon la ecuación anterior para predecir la viscosidad dinámica de mezclas de diesel y biodiesel etílico de aceite de pescado, obteniendo un error absoluto medio de 0.092 cP. Por su parte, Clements [12] emplea la ecuación (2.9) con errores de hasta el 29.3%, mucho mayores que los cometidos con la anterior.

$$\ln(\mu_m) = \sum_{i=1}^n y_i \ln(\mu_i) \quad (2.8)$$

$$\ln(\mu_m) = \sum_{i=1}^n y_i \sqrt[3]{\ln(\mu_i)} \quad (2.9)$$

donde:

μ_m, μ_i : viscosidad dinámica (Pa·s) de la mezcla y del i-ésimo componente, respectivamente.

y_i : fracción másica del i-ésimo componente en la mezcla.

Allen *et al.* [31] también propusieron ecuaciones para el cálculo de la viscosidad dinámica, a 40 °C, de ésteres puros metílicos y etílicos saturados en el rango de 8-18 átomos de carbono, así como de los insaturados de 18 átomos de carbono (oleico, linoleico y linolénico).

Knothe y Steidley [32] comprobaron que la posición y la configuración de los dobles enlaces, si existen, también afecta a la viscosidad, con un mayor efecto de la configuración (*cis* o *trans*) que de la posición. En concreto, los isómeros *trans* del éster metílico oleico mostraron mayor viscosidad cinemática, a 40 °C, que los isómeros *cis*. También encontraron que la ramificación en el alcohol empleado durante la producción del biodiesel tiene poca influencia en la viscosidad, pero da lugar a mejoras significativas en cuanto a propiedades de flujo en frío (apartado 2.9).

Por otra parte, Krisnangkura *et al.* [49] comprobaron que la viscosidad de los ésteres metílicos puros no varía linealmente con la longitud de cadena ni con la temperatura. Estos autores proponen varias ecuaciones para el cálculo de la viscosidad cinemática, en función de la temperatura, de ésteres metílicos saturados de 6-12 átomos de carbono (ecuación (2.10.a)) y de 12-18 (ecuación (2.10.b)), además del éster metílico oleico (C18:1) (ecuación (2.11)), linoleico (C18:2) (ecuación (2.12)), linolénico (C18:3) (ecuación (2.13)) y erúico (C22:1) (ecuación (2.14)). De estas ecuaciones y de los trabajos de otros autores [50] se deduce que la viscosidad del biodiesel varía exponencialmente con el inverso de la temperatura, conclusión también válida para el diesel convencional. Además, la viscosidad del biodiesel y sus mezclas es más sensible a cambios de temperatura que la del diesel [38].

$$\ln(\nu) = -2.915 - 0.158n + \frac{492.12}{T} + \frac{108.35n}{T} \quad (2.10.a)$$

$$\ln(\nu) = -2.177 - 0.202n + \frac{403.66}{T} + \frac{109.77n}{T} \quad (2.10.b)$$

$$\ln(\nu) = -5.03 + \frac{2051.5}{T} \quad (2.11)$$

$$\ln(\nu) = -4.51 + \frac{1822.5}{T} \quad (2.12)$$

$$\ln(\nu) = -4.18 + \frac{1685.5}{T} \quad (2.13)$$

$$\ln(\nu) = -5.42 + \frac{2326.2}{T} \quad (2.14)$$

donde:

ν : viscosidad cinemática (cSt).

n : número de átomos de carbono del ácido graso asociado.

Por su parte, Clements [12] afirma haber probado varias ecuaciones empíricas para representar el comportamiento de la viscosidad de los ésteres metílicos con la temperatura, encontrando que la ecuación (2.15) era la que mejor se ajustaba al éster metílico palmítico, esteárico y oleico, mientras que la ecuación (2.16) lo hacía para el linoleico. Van Gerpen *et al.* [19] emplean la ecuación (2.15) para calcular la viscosidad cinemática del biodiesel, diesel y sus mezclas, y Joshi *et al.* [48] para calcular la de un biodiesel puro procedente de aceite de pescado, en el rango 4-300 °C. Tate *et al.* [37] emplean la ecuación (2.15) para estimar la viscosidad del éster metílico de colza y soja, y del éster etílico de aceite de pescado. Estos autores [37] obtienen un R^2_{min} superior a 0.95.

$$\ln(\nu) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (2.15)$$

$$\ln(\nu) = a + bT + \frac{c}{T} \quad (2.16)$$

donde a , b y c son constantes de ajuste a partir de datos experimentales (sus valores se pueden consultar en [12] para los ésteres metílicos señalados).

Rodríguez-Antón *et al.* [7] determinan a partir de datos experimentales (a presión ambiente) que la expresión que mejor representa el comportamiento de la viscosidad de un diesel y dos biodiesel, de girasol y colza respectivamente, con la temperatura es la ecuación (2.17), obteniendo errores menores del 1%. Además, estos autores proponen un factor multiplicativo para tener en cuenta el efecto de la presión, si bien este factor añade complejidad al cálculo. De sus resultados se comprueba en que la viscosidad crece más que linealmente con la presión.

$$\nu = C_1(t + C_2)^{-1.85} \quad (2.17)$$

donde:

C_i : constantes de ajuste a partir de datos experimentales. Sus valores se pueden consultar en [7] para los combustibles señalados.

t : temperatura (°C).

Otros autores [21] parten de la ecuación general de Orrick y Erbar para viscosidades de líquidos (ecuación (2.18)) para estimar primero la viscosidad dinámica de los ésteres metílicos mediante un método de contribución de grupos, y después la de sus mezclas a través de la ley de Grunberg-Nissan (ecuación (2.8)). La precisión así obtenida fue bastante mala, con un error medio del 28.9%, valor que decrecía al aumentar la temperatura.

$$\ln\left(\frac{\mu}{\rho(20^{\circ}\text{C})PM}\right) = A + \frac{B}{T} \quad (2.18)$$

donde:

μ : viscosidad dinámica (mPa·s).

A, B : constantes calculadas a partir de un método de contribución de grupos [21].

PM : peso molecular (g/mol).

ρ : densidad a 20 °C (g/ml).

Kerschbaum *et al.* [51] presentan ecuaciones de tipo exponencial, similares a todas las presentadas a lo largo de este apartado, para relacionar la viscosidad de distintos biodiesel con la temperatura, si bien señalan que no son aplicables por debajo de 0 °C, aproximadamente. Al bajar de esta temperatura se producen incrementos bruscos de la viscosidad (pudiendo aumentar en un orden de magnitud) debido a la cristalización de algunos ésteres saturados.

La viscosidad de las mezclas diesel-biodiesel no es lineal con la proporción de ambos en la mezcla [2][36]. El aumento de viscosidad en la mezcla es menos que lineal con el porcentaje de biodiesel (se impone la viscosidad del diesel) [2][22][38][52], posiblemente porque la adición de biodiesel en diesel disminuye las fuerzas intermoleculares responsables de esta propiedad [2]. Por ejemplo, Lin *et al.* [52] recogieron que la viscosidad del diesel, biodiesel de palma, y mezcla de ambos al 20% de biodiesel es 2.72, 4.38 y 2.78 cSt, respectivamente, claramente no lineal y con mayor peso para el diesel. Incluso para bajos porcentajes de mezcla, Kinast [36] encontró que la viscosidad de la mezcla era menor que la del diesel y biodiesel empleados, observándose este comportamiento para varios biodiesel procedentes de distintas materias primas. Este mínimo se encontraba en torno al 3% de biodiesel en la mezcla. Por su parte, Knothe y Steidley [32] mezclaron distintos compuestos puros presentes en los combustibles diesel y biodiesel (hexadecano, dibenzotiofeno, éster metílico oleico y éster metílico palmítico, todos ellos en tolueno) y en todas las mezclas encontraron la formación de mínimos relativos para un porcentaje de mezcla del 2%.

Van Gerpen *et al.* [19] proponen la ecuación (2.19) para calcular la viscosidad de mezclas de biodiesel de soja con diesel convencional. Si bien esta ecuación muestra el carácter no lineal de la viscosidad de estas mezclas, no justifica la posible aparición de mínimos relativos para bajos porcentajes de biodiesel.

$$\log(\nu_m) = y_d \log(\nu_d) + y_b \log(\nu_b) \quad (2.19)$$

donde:

ν_m, ν_d, ν_b : viscosidad cinemática de la mezcla, diesel y biodiesel, respectivamente.

y_d, y_b : fracción másica de diesel y biodiesel en la mezcla, respectivamente.

2.5. LUBRICIDAD.

La lubricidad de un líquido se define como la capacidad del mismo para reducir la fricción entre partes sólidas en movimiento relativo unas respecto de otras [43][53]. En motores diesel, un combustible con mayor lubricidad disminuye la fricción y el desgaste de las partes móviles del sistema de inyección, prolongando su vida útil [2][43]. Aunque en ocasiones esta propiedad se confunde con la viscosidad, ambas son diferentes [43][53]. La empresa Lucas, en una afirmación recogida en [43], recoge al respecto que “la capacidad lubricante de un combustible no está proporcionada por su

viscosidad, sino por otros componentes que previenen el desgaste entre partes metálicas en contacto”.

Aunque no es el único ensayo, la prueba HFRR (del inglés *High Frequency Reciprocating Rig*) es la más extendida en bibliografía para evaluar la lubricidad de los combustibles. Este ensayo consiste en medir la huella dejada en un disco de acero tras friccionar con una bola del mismo material, en unas condiciones determinadas de temperatura, tiempo y movimiento relativo de las dos piezas. Actualmente, la lubricidad sólo se halla limitada en la norma europea de gasóleo convencional, ver Tabla 2.7. Aunque se estudia su inclusión en la norma americana de gasóleo, la pobre repetitividad del ensayo HFRR y la posibilidad de utilizar otros métodos (por ejemplo, el SLBOCLE, del inglés *Scuffing Load Ball-On-Cylinder Lubricity Evaluator*) retrasan su inclusión [54].

Tabla 2.7. Diámetro de huella en el ensayo HFRR, a 60 °C.

ASTM D975	Estados Unidos	Diesel Convencional	sin incluir
ASTM D6751	Estados Unidos	Biodiesel	sin incluir
EN 590	Europa	Diesel Convencional	max. 460 μm
EN 14214	Europa	Biodiesel	sin incluir

Todos los autores consultados recogen que la lubricidad del biodiesel es muy superior a la del diesel convencional [1][2][36][41][38][53][55], debida probablemente a su mayor polaridad [55]. Además, no debe olvidarse que los procesos de hidrodesulfuración del gasóleo necesarios en la refinería para disminuir el contenido en azufre, disminución impuesta por las normativas de calidad de los combustibles diesel, pueden disminuir la eficacia de los compuestos oxigenados y nitrogenados (especialmente estos últimos), responsables de la lubricidad del gasóleo [43][53][55]. Por tanto, la utilización de mezclas diesel-biodiesel, incluso a muy bajos porcentajes de mezcla, como se expone a continuación, puede mejorar la lubricidad de los gasóleos actuales [36][38][43][53].

En este sentido, varios autores han evaluado la lubricidad de diesel, biodiesel y sus mezclas, principalmente, con pequeñas concentraciones de biodiesel. En un estudio realizado en Iowa State University, recogido en [53], se comprobó que la lubricidad de una mezcla al 1% de biodiesel de soja era 33% mejor que la de su gasóleo de referencia, de 500 ppm de azufre. Otro estudio de Beach *et al.*, también recogido en [53], evaluó la lubricidad (usando el ensayo SLBOCLE) de un gasóleo de menos de 15 ppm de azufre y varias mezclas con biodiesel de soja. Sus resultados, mostrados gráficamente en la Figura 2.5, muestran que pequeños porcentajes de biodiesel aumentan muy notablemente la lubricidad de la mezcla, mientras que el aumento adicional conseguido con mayores porcentajes es menos significativo. Van Gerpen [56] propone la utilización de biodiesel en mezclas de 1-2% con diesel convencional como aditivo para mejorar la capacidad lubricante de este último. Este autor comprobó que con dicho porcentaje de mezcla la lubricidad aumenta significativamente mientras que las propiedades de flujo en frío, que serán comentadas en el apartado 2.9, no se ven empeoradas. Schumacher *et al.*, cuyo trabajo fue recogido en [53], encontraron que una mezcla de biodiesel al 2% reducía el diámetro de huella un 60%. Kinast *et al.* [36] también midieron la lubricidad de mezclas de diesel con varios tipos de biodiesel, encontrando que, en general, la lubricidad mejoraba un 10% con tan sólo el 0.25% de biodiesel, 30% con 0.5% de biodiesel y 50% con 1% de biodiesel. Anastopoulos *et al.* [57] ensayaron mezclas de diesel con cuatro biodiesel procedentes de aceite usado, maíz, oliva y girasol, resultando que el aumento más significativo de lubricidad ocurría en el rango 0-1% de biodiesel, y

se estabilizaba para porcentajes superiores. National Biodiesel Board recogió en [43] resultados obtenidos en la compañía Stanadyne Automotive Corporation, en los que se comprobó que con 2% de biodiesel, sin especificar su origen, se reducía el diámetro de huella en el ensayo HFRR un 40 y 47% en diesel No.1 y No.2, respectivamente, mientras que con mezclas al 20% y con biodiesel puro el incremento adicional era muy pequeño, ver Figura 2.5. Mayores porcentajes de mezcla fueron empleados por Bijwe *et al.* [58], quienes evaluaron la lubricidad de un gasóleo convencional puro y mezclado con 20, 40 y 60% de biodiesel procedente de aceite de lino. Estos autores concluyeron que el biodiesel presentaba mejores propiedades de lubricidad, y que la mezcla óptima era la del 20%, ya que el resto mejoraban muy poco respecto a la anterior. Probablemente, si estos autores hubiesen ensayado menores porcentajes, sus conclusiones habrían sido similares al resto de trabajos comentados.

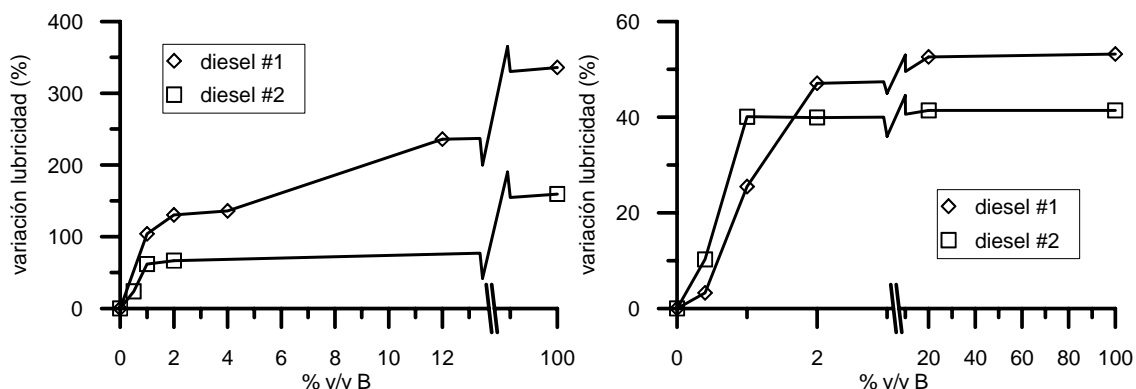


Figura 2.5. Lubricidad de mezclas diesel-biodiesel. A la izqda., datos obtenidos por Beach *et al.*, recogidos en [53]. A la dcha., datos de Stanadyne Automotive Corporation, recogidos en [43].

La materia prima del biodiesel ha sido estudiada por Knothe *et al.* [55] y Geller *et al.* [14]. Knothe *et al.* [55] evaluaron la lubricidad, mediante el ensayo HFRR a 60 °C, de varios ésteres metílicos, y sus resultados mostraron, ver Figura 2.6, que la lubricidad aumentaba ligeramente con la longitud de cadena (como ocurre con la viscosidad, ver Figura 2.4), y en mayor medida con la insaturación (al contrario de lo que ocurre con la viscosidad, Figura 2.4). El mismo ensayo fue empleado por Geller *et al.* [14], quienes concluyeron que la longitud de cadena no tenía efecto apreciable en la lubricidad, mientras que la insaturación aumentaba la misma. Estos autores también concluyeron que los ésteres puros hidroxilados (con grupos -OH), como el éster ricinoleico (C18:1 OH) o el lesquerólico (C20:1 OH), y los biodiesel que los contienen, como el procedente de aceite de ricino, mostraron mayor lubricidad que los ésteres y biodiesel sin grupos hidroxílicos.

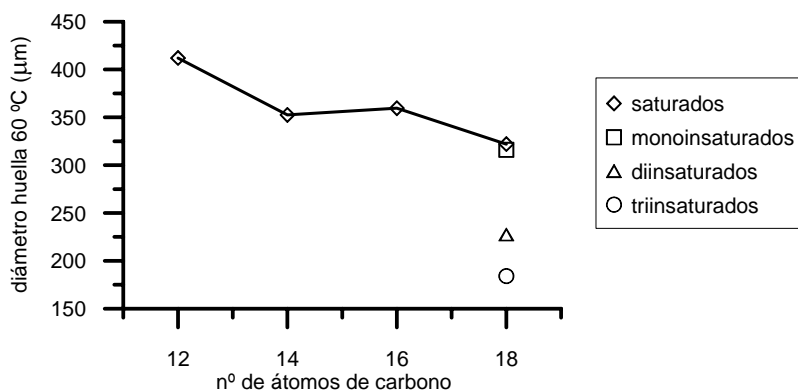


Figura 2.6. Lubricidad de ésteres metílicos puros, medida en ensayo HFRR (menor diámetro de huella significa mayor lubricidad). Datos recogidos de [55].

Por último, el efecto de otras sustancias habitualmente presentes en el biodiesel es de vital importancia en cuanto a lubricidad. Geller *et al.* [14], ya comentados anteriormente, encontraron que el efecto de ésteres metílicos puros en la lubricidad de mezclas con gasóleo convencional era mucho menos apreciable que el efecto de varios biodiesel procedentes de aceites comerciales (soja, colza), sin que los autores pudieran ofrecer una explicación al respecto. Este comportamiento parecía indicar la existencia de un cierto efecto sinérgico entre ésteres de distinta naturaleza. Poco después, Knothe *et al.* [55] publicaron un trabajo muy interesante donde encontraron respuesta a lo comentado anteriormente y además pusieron en duda, al menos parcialmente, el origen de la mayor lubricidad del biodiesel. Knothe *et al.* [55] midieron la lubricidad de mezclas de gasóleo con biodiesel comercial y ésteres puros resultando, igual que en el trabajo de Geller *et al.* [14], mayor la de las mezclas con biodiesel comercial. Pero al contrario que en el caso de Geller *et al.* [14], atribuyeron estas diferencias a los contaminantes presentes en el biodiesel comercial. Para comprobarlo, midieron la lubricidad de monoglicéridos, ácidos grasos libres y glicerina, resultando la de los dos primeros mayor que la de ésteres puros, debido según los autores al marcado carácter polar de ambos tipos de compuestos.

2.6. CURVA DE DESTILACIÓN.

La curva de destilación a presión atmosférica de un combustible, ensayo realizado según norma ASTM D-86, es una medida de la volatilidad del mismo. La curva de destilación influye sobre la arrancabilidad en frío, formación de depósitos y emisiones contaminantes [2][36]. Por ejemplo, combustibles con temperaturas de destilación altas, como es el caso del biodiesel, son menos volátiles y necesitan mayor cantidad de energía para su completa vaporización, por lo que aumenta la SOF de las partículas [36]. La curva de destilación de los combustibles está limitada según se indica en la Tabla 2.8. Un procedimiento alternativo útil para combustibles de elevado peso molecular (como el biodiesel) es la destilación a presión reducida [19][36], según ensayo ASTM D-1160, si bien se sabe que sus resultados no se pueden relacionar con los del ensayo ASTM D-86 a presión atmosférica [36].

Tabla 2.8. Límites de la curva de destilación de diesel y biodiesel en las normativas.

ASTM D975	Estados Unidos	Diesel Convencional	$282\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{90} \leq 338\text{ }^{\circ}\text{C}$
ASTM D6751	Estados Unidos	Biodiesel	$T_{90} \leq 360\text{ }^{\circ}\text{C} *$
EN 590	Europa	Diesel Convencional	$T_{65} \geq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{85} \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{95} \leq 360\text{ }^{\circ}\text{C}$
EN 14214	Europa	Biodiesel	sin incluir

* se refiere al ensayo ASTM D-1160 de destilación a presión reducida

El rango de temperaturas de destilación del biodiesel es mucho más estrecho y, en promedio, mayor que el del diesel [1][2][9][36][59], debido, respectivamente, a la mayor homogeneidad y peso molecular del biodiesel. Esto se traduce en una curva de destilación más plana y, también en promedio, más alta en el caso del biodiesel (ver Figura 2.7). El aspecto plano de la curva del biodiesel hace que algunos autores [41][60] afirmen que el biodiesel presenta un punto de ebullición más que una curva de destilación. No obstante, en su parte final la curva de destilación del diesel puede alcanzar y superar a la del biodiesel [1][61][62][63][64], ver Figura 2.7 y Figura 2.10, lo que se traduce en formación de depósitos y puede justificar parcialmente la mayor emisión de partículas con diesel convencional [1][5][65].

Los datos recogidos en bibliografía [1][2][36][66], a partir de los cuales se ha elaborado la Figura 2.7, muestran que la materia prima del biodiesel tiene muy poca influencia en las curvas de destilación, debido a la escasa diferencia de composición de los diferentes tipos de biodiesel y de puntos de ebullición de los ésteres puros que lo componen. Sólo si se comparan directamente ésteres puros es posible apreciar diferencias. Los puntos de ebullición de ésteres metílicos puros, recogidos de Graboski *et al.* [2], Freedman *et al.* [67] y Goodrum [68] (si bien algunos de estos valores fueron extrapolados desde presiones menores que la atmosférica), se presentan en la Figura 2.8. Se observa un incremento de esta temperatura con la longitud de cadena, debido al aumento de peso molecular, mientras que la presencia de dobles enlaces apenas muestra influencia.

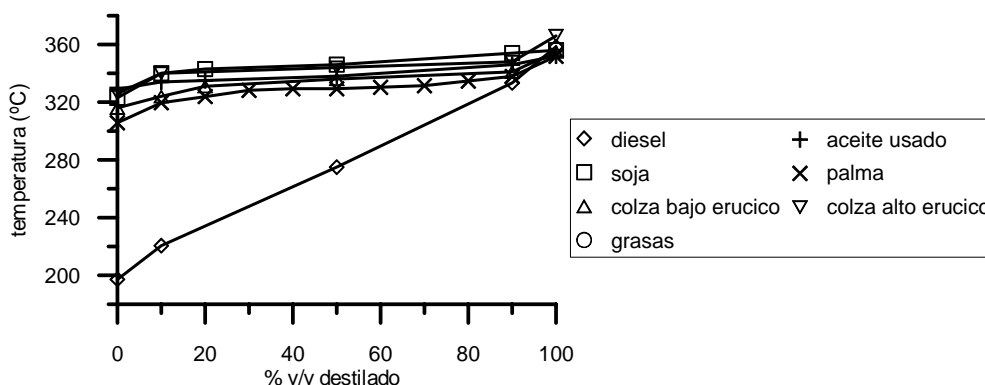


Figura 2.7. Curvas de destilación a presión atmosférica, ensayo según norma ASTM D-86, de un combustible diesel y varios biodiesel. Datos recogidos de [1][2][36][66].

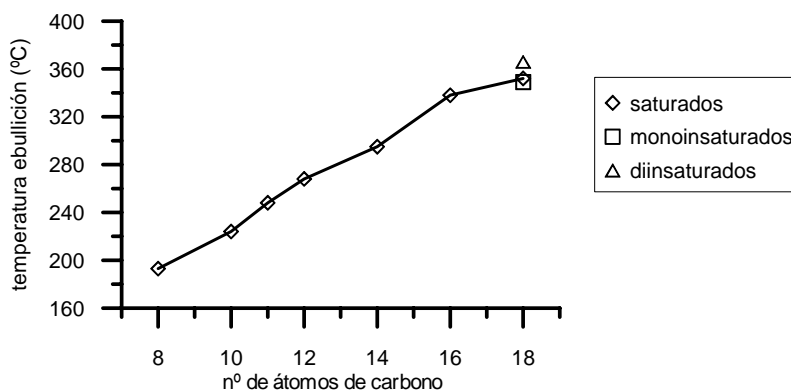


Figura 2.8. Temperatura de ebullición a presión atmosférica de varios ésteres metílicos puros, datos recogidos en [2][67][68].

Debido a la ausencia de datos en bibliografía cuando se trata de ésteres pesados, debido a la dificultad de su medida por la posible descomposición térmica de los mismos a altas temperaturas, algunos autores plantean una estimación de los mismos. Klopfenstein [13] estimó el punto de ebullición de diversos ésteres a través de su tiempo de retención en un cromatógrafo de gases. El error medio obtenido fue del 3.4%, pero dicho método sólo fue empleado con ésteres relativamente cortos, de hasta 13 átomos de carbono. Además, este método sobreestimaba los valores reales. Lapuerta *et al.* [1] emplearon el método de contribución de grupos de Joback (ver [69] para más información) para estimar el punto de ebullición de ésteres metílicos puros, obteniendo un error medio en la estimación del 4%. Yuan *et al.* [70] estimaron el punto de ebullición de ésteres metílicos puros saturados mediante la ecuación (2.20), obteniendo un coeficiente R^2 de casi la unidad.

$$BP = 218.49 \ln(n) - 6.933 \quad (2.20)$$

donde n es el número de átomos de carbono del ácido graso asociado.

Para ésteres monoinsaturados estos autores supusieron que la temperatura de ebullición era sólo 3 °C inferior a la del correspondiente éster saturado, basándose en los datos conocidos (ver Figura 2.8) del éster esteárico (C18:0) y oleico (C18:1).

El efecto del alcohol empleado en el proceso productivo ha sido poco estudiado en bibliografía. Goodrum [68] recogió que las diferencias de volatilidad de biodiesel etílico y metílico procedentes del mismo aceite son muy pequeñas. Para justificarlo, buscó las curvas de presión de vapor frente a temperatura de ésteres metílicos y etílicos procedentes de aceite de soja y grasas animales. Observó que las diferencias entre ésteres del mismo aceite de origen eran mínimas. Los ésteres metílicos tenían una presión de vapor ligeramente mayor que los etílicos (suponiendo linealidad, esto se traduciría en una menor temperatura de ebullición a presión atmosférica), debido según el autor a su menor peso molecular. Coherentemente con esto, en [13] y [71] se recogen mayores temperaturas de ebullición a presión atmosférica para ésteres puros etílicos que para sus homólogos metílicos.

El metanol presente en el biodiesel puede modificar el aspecto de su curva de destilación, disminuyendo la temperatura de las primeras fracciones de destilado (debido al bajo punto de ebullición del metanol) [1][2][72]. Cabe destacar el estudio de Graboski *et al.* [2], quienes recogieron de otros autores la curva de destilación de tres ésteres metílicos de grasas animales, teniendo todas ellas, ver Figura 2.9, una baja temperatura inicial de destilación. La razón, según los propios autores, fue posiblemente el contenido en metanol de las tres muestras de biodiesel. El mismo efecto y justificación fue presentado por Schwab *et al.* [72].

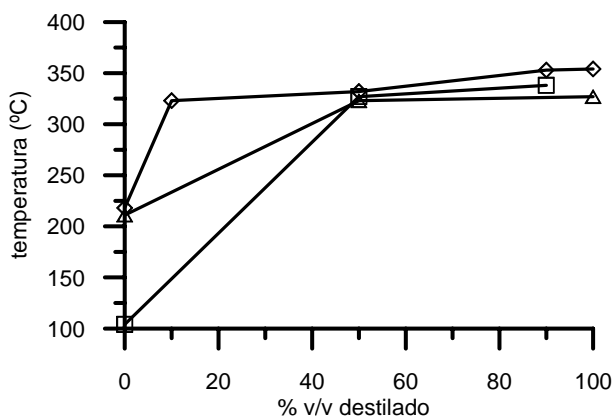


Figura 2.9. Curvas de destilación de tres muestras de biodiesel procedentes de grasas animales, recogidas en [2].

Finalmente, algunos autores presentan curvas de destilación de mezclas diesel-biodiesel [23][28][73][74][75]. Por ejemplo, Tinaut *et al.* [23][73] recogieron las curvas de destilación de mezclas diesel-biodiesel, ver Figura 2.10. Estos autores ensayaron un diesel convencional y mezclas del mismo con 5, 10, 20, 50 y 100% de biodiesel procedente de aceite de girasol. Aunque estos autores sólo recogieron las tres temperaturas limitadas en la norma EN 590, se observa claramente cómo a medida que aumenta la proporción de biodiesel en la mezcla combustible, la curva se hace más plana y elevada (en su parte inicial y media).

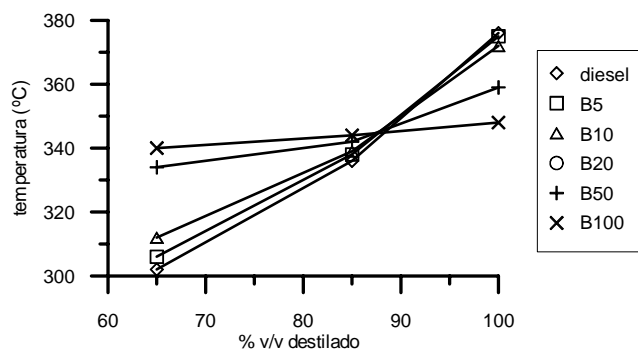


Figura 2.10. Curvas de destilación de mezclas de diesel con biodiesel procedente de aceite de girasol. Datos obtenidos en [73].

2.7. PODER CALORÍFICO.

El poder calorífico de un combustible es una medida de su contenido energético. Cuanto mayor es éste, menor es el consumo específico de combustible necesario para obtener unas condiciones determinadas de operación en el motor, y mayor es la potencia alcanzada a plena carga, aspectos ambos que serán tratados convenientemente en el capítulo 3 de esta tesis. El poder calorífico de los combustibles, tanto diesel como biodiesel, no está limitado en ninguna de sus normas de calidad (ni europea ni americana).

Está totalmente aceptado en bibliografía que el poder calorífico del biodiesel es menor que el del diesel, y que esta diferencia es del 13-14%, en base másica, aproximadamente [5][41][56][72][76][77]. Varios autores apuntan que la razón de este menor poder calorífico del biodiesel radica en el contenido en oxígeno de su molécula y, por tanto, su menor contenido de carbono e hidrógeno [64][66][76][78][79]. Con todo, algunos datos encontrados en bibliografía pueden inducir a error, como los recogidos por Ramadhas *et al.* [80] procedentes de otros autores, donde se observan enormes diferencias entre distintos tipos de biodiesel (por ejemplo, 37.00 MJ/kg para el éster metílico de colza y 40.56 MJ/kg para el de girasol). Quizá estos errores se deban a que el autor recogió el poder calorífico inferior en unos casos y el superior en otros. También son dudosos los valores de Yamane *et al.* [82], donde el poder calorífico de un biodiesel procedente de aceite usado era muy similar al del diesel de referencia, y los de Yücesu *et al.* [81], quienes recogen un valor de poder calorífico del biodiesel de algodón sólo 5% menor que el de su gasóleo de referencia, y 11% mayor que el de su aceite de origen (está comprobado que el poder calorífico del un biodiesel metílico es sólo ligeramente superior, menos del 1%, al de su aceite de partida [4][72][76][83][84], ver Figura 2.13 más adelante).

Puesto que los sistemas de venta de combustible y de dosificación en el vehículo son volumétricos, es importante estudiar el poder calorífico en unidades volumétricas. En base volumétrica las diferencias son menores, del 8-9% aproximadamente, en favor del diesel [2][38][41][56][85][86]. Por tanto, puede decirse que la mayor densidad del biodiesel frente al diesel (5-6%, ver apartado 2.2) compensa, aunque sólo parcialmente, su menor poder calorífico en base másica (13-14%), dejando la diferencia en base volumétrica en el 8-9%, aproximadamente. Sin embargo, también algunos trabajos encontrados recogen información poco fiable en este aspecto. Por ejemplo, en [87] se afirma que el poder calorífico en unidades volumétricas del biodiesel de soja es sólo 1.5% menor que el del gasóleo convencional.

La materia prima del biodiesel (saturación y longitud de cadena) influye en su poder calorífico. Freedman *et al.* [67][76] midieron el poder calorífico superior másico

de varios ésteres metílicos puros (Figura 2.11 y Figura 2.12). Se observa que dicho poder calorífico aumenta asintóticamente con la longitud de cadena y disminuye con la insaturación, aunque el efecto de ésta es menor que el de aquélla. Con estos datos y la densidad de ésteres puros a 15 °C mostrada en la Figura 2.2 es posible calcular el poder calorífico superior volumétrico, también mostrado en la Figura 2.11 y Figura 2.12. La mayor densidad de los ésteres insaturados no sólo compensa, sino invierte la tendencia mostrada en el poder calorífico másico con el grado de insaturación, tal y como se observa fácilmente en la Figura 2.12. De esta forma, el poder calorífico superior volumétrico aumenta con la longitud de cadena y también con la insaturación. El poder calorífico inferior, tanto másico como volumétrico, calculado en la presente tesis a partir de los datos anteriores, se muestra igualmente en sendas figuras. Se observa que al pasar de poder calorífico superior másico al inferior másico las diferencias entre ésteres con el grado de saturación se hacen menos apreciables. Por el contrario, al pasar de poder calorífico superior volumétrico al inferior volumétrico dichas diferencias se hacen ligeramente más pronunciadas.

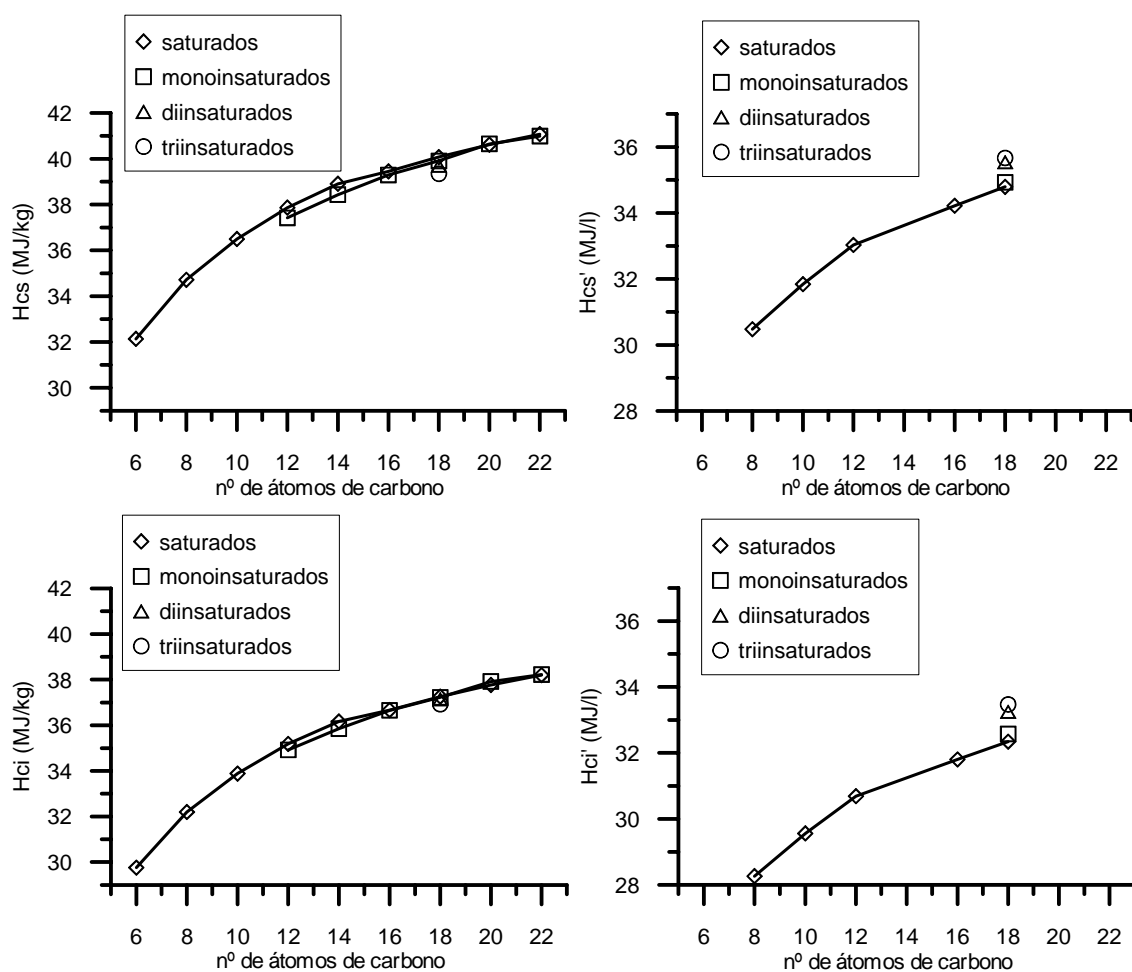


Figura 2.11. Poder calorífico superior e inferior, másicos y volumétricos, de ésteres metílicos puros, en función de la longitud de cadena (valores de poder calorífico superior másicos obtenidos de [76]; densidad obtenida de la Figura 2.2).

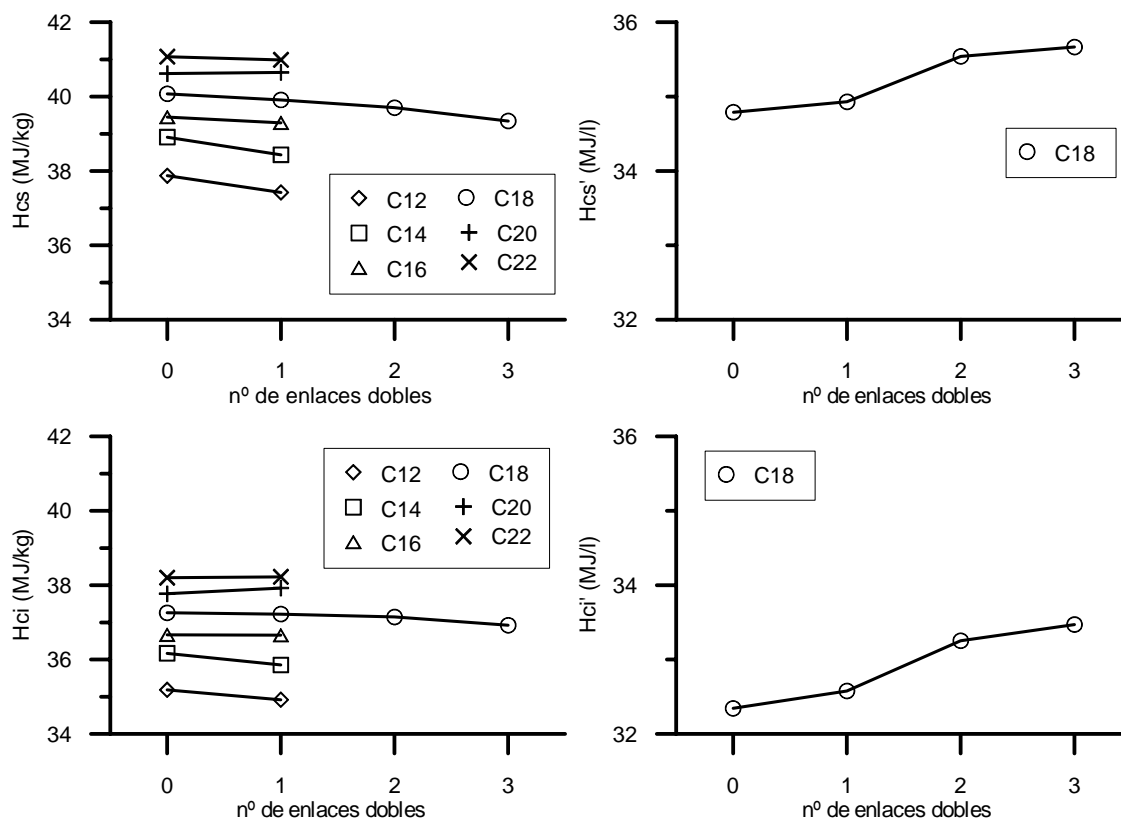


Figura 2.12. Poder calorífico en función del número de enlaces dobles (datos obtenidos como la Figura 2.12).

Van Gerpen [56] recogió que el poder calorífico superior másico del éster metílico esteárico (C18:0) era 0.41% superior que el del oleico (C18:1), pero el poder calorífico superior volumétrico era 0.7% menor, coherentemente con lo mostrado en la Figura 2.12. Algo parecido al efecto de los compuestos insaturados en el biodiesel ocurre en los gasóleos convencionales con los compuestos aromáticos, que a pesar de tener menor contenido energético en unidades másicas, es mayor al expresarlo en unidades volumétricas [56].

En cualquier caso debe notarse que con biodiesel procedentes de aceites vegetales convencionales, donde los grados de saturación no son muy diferentes de una materia prima a otra, las diferencias en poder calorífico debidas al mismo son pequeñas y difícilmente se aprecian. Algunos autores sí notan diferencias al comparar biodiesel procedentes de aceites vegetales y de grasas animales, donde los grados de saturación sí son muy diferentes. En una recopilación bibliográfica realizada por la Environmental Protection Agency [85], y que es ampliamente citada en el capítulo 3 de esta tesis, recogieron el poder calorífico de varios biodiesel procedentes de colza, soja y grasas animales. Un análisis estadístico de los valores mostró que el poder calorífico volumétrico de los biodiesel de colza y soja era el mismo, pero superior al del biodiesel de grasas animales, mucho más saturado que los anteriores, con una confianza superior al 99%. Este resultado es nuevamente coherente con los datos de la Figura 2.12. Rodrigo [88] midió el poder calorífico en base másica y volumétrica de dos biodiesel procedentes de grasas animales y uno de aceite de soja. El poder calorífico de los primeros, en base másica, era ligeramente superior al del último, pero estas diferencias desaparecían al pasar a base volumétrica.

En la Tabla 2.9 se muestran valores de poder calorífico de distintos biodiesel según su materia prima. Aunque se aprecian diferencias, éstas son debidas más al hecho

de que los datos proceden de diferentes autores y equipos de medida que a la influencia de la materia prima y el alcohol utilizado en el proceso productivo.

Tabla 2.9. Poder calorífico de varios tipos biodiesel según su procedencia, datos procedentes de varios autores [1][2][4][89].

Combustible	Hcs (MJ/kg)	Hci (MJ/kg)
Diesel convencional [2]	43.2	41.7
Éster metílico de soja [2]	38.8	35.6
Éster metílico de colza, bajo erúcico	--	37.6 [1]
Éster metílico de colza, alto erúcico [2]	38.8	35.9
Éster metílico de girasol	39.8 [89]	37.1 [4]
Éster metílico de grasa animal	38.6 [2]	--
Éster metílico de palma	38.6 [2]	37.7 [1]
Éster metílico de aceite usado	--	36.6 [1]
Éster etílico de soja	38.5 [2]	--
Éster etílico de colza, alto erúcico	39.0 [2]	--
Éster etílico de aceite usado [2]	39.0	35.8
Éster etílico de grasa animal	40.0 [2]	--

Monyem *et al.* [26][90] recogieron el efecto de la oxidación del biodiesel en el poder calorífico másico del mismo. Al oxidar un biodiesel de soja hasta multiplicar por 10 su índice de peróxidos su poder calorífico disminuyó un 2.2%. Estos autores recogen un trabajo de Thompson *et al.* en el que el poder calorífico del biodiesel también disminuía al aumentar el índice de peróxidos. Villajos [61] midió el poder calorífico de un biodiesel con distintas concentraciones de aditivo antioxidante, tras mantenerlo a una temperatura de 43 °C durante 24 semanas. El poder calorífico de la muestra sin aditivar disminuyó un 16% en tan sólo 12 semanas. No hubo disminución adicional del poder calorífico en la segunda mitad del ensayo.

También la influencia del tipo de alcohol ha sido recogida en bibliografía. Wu *et al.* [46] midieron el poder calorífico de dos ésteres, etílico e isopropílico, de grasas animales, siendo el éster etílico 1% superior. Wang *et al.* [91] también encontraron que el poder calorífico másico de los ésteres isopropílicos de aceite usado y de soja era un 0.2-0.5% mayor que el de sus respectivos ésteres metílicos. Peterson *et al.* [45][92] midieron en el caso de los ésteres etílicos de diferente procedencia un poder calorífico másico 0.6-1% superior al de los correspondientes ésteres metílicos. Schwab *et al.* [72] recogieron que el poder calorífico de los ésteres etílico y butílico de soja eran 0.5 y 2.2% superiores al del éster metílico. Freedman *et al.* [76] midieron el poder calorífico superior másico de ésteres metílico y etílicos saturados puros, resultando el de los etílicos 0.4-2.5% superior, según se presenta en la Figura 2.13, donde también aparece el poder calorífico del triglicérido correspondiente (abscisa cero). De nuevo el mayor contenido en oxígeno (menor ratio de carbono e hidrógeno a oxígeno) de los ésteres metílicos es el responsable de su menor poder calorífico másico frente a otro tipo de ésteres [76].

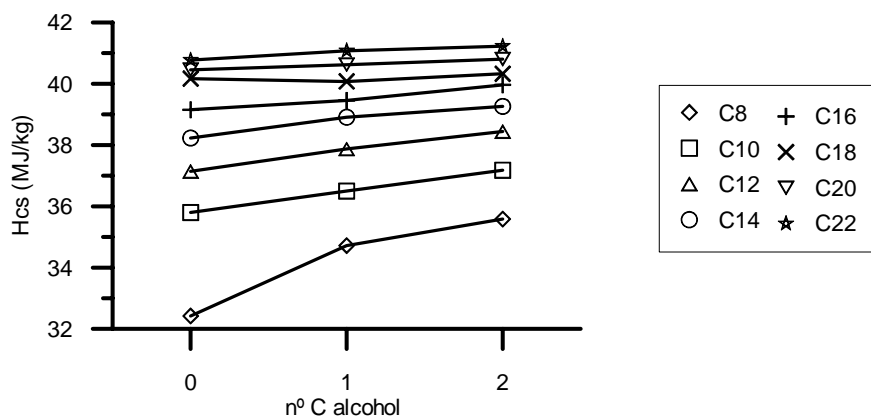


Figura 2.13. Poder calorífico del triglicérido (nº C alcohol = 0) y de ésteres puros en función del alcohol empleado en la transesterificación.

La gran mayoría de los autores consultados recoge que el poder calorífico de mezclas diesel-biodiesel es lineal con el porcentaje de mezcla [23][39][41][62][73][92][93], debido a que el poder calorífico depende sólo del contenido en oxígeno del combustible (porque la relación C/H es muy similar en diesel y biodiesel), y éste varía linealmente con el porcentaje de mezcla de biodiesel en diesel [66]. Choi *et al.* [39] midieron en su trabajo el poder calorífico de un diesel y dos mezclas con 20 y 40% de biodiesel de soja. Los tres valores obtenidos disminuían de forma completamente lineal al emplear más biodiesel en la mezcla combustible. Lo mismo se observa en Agarwal *et al.* [93], quienes midieron el poder calorífico de un gasóleo, un biodiesel puro de lino y una mezcla de ambos al 20% de biodiesel. Tinaut *et al.* [73] midieron el poder calorífico de mezclas de gasóleo convencional con 5, 10, 20, 50 y 100% de biodiesel de girasol, encontrando una disminución lineal ($R^2 = 0.9987$) con el porcentaje de biodiesel. Villajos [61] y Ramírez [63] midieron el poder calorífico de varios biodiesel mezclados al 5, 10, 30, 70 y 100% con diesel de referencia, obteniendo disminuciones lineales al aumentar el contenido de biodiesel. Sólo Sahoo *et al.* [94], quien midió el poder calorífico de mezclas al 20, 40, 60, 80 y 100% de biodiesel procedente de *polanga oil* con diesel de referencia, encuentra variaciones no lineales. La disminución de poder calorífico era continua, pero mucho más acusada en un rango intermedio de porcentajes de mezcla.

Finalmente, Freedman *et al.* [76] realizaron un esfuerzo por correlacionar el poder calorífico superior másico de ésteres puros saturados e insaturados, separadamente, con otras propiedades, a saber, el peso molecular y el número de cetano, obteniendo coeficientes R^2 mayores de 0.99. En el marco de esta tesis se ha buscado una correlación única, ecuación (2.21), válida para ésteres saturados e insaturados y, por tanto, para todo tipo de biodiesel, que permite obtener el poder calorífico de un biodiesel conocida su composición. El coeficiente R^2 fue de 0.9984.

$$\ln(H_{cs}) = -0.06909 \cdot (\ln(n))^2 + 0.52636 \ln(n) + (2.74988 - 0.00673 \cdot d) \quad (2.21)$$

donde:

n : número de átomos de carbono del ácido graso asociado.

d : número de enlaces dobles.

2.8. NÚMERO DE CETANO.

El número de cetano de un combustible mide la capacidad de autoencendido del mismo y es, por tanto, muy útil para caracterizar combustibles usados en motores diesel, donde la combustión se inicia por autoencendido del combustible. Cuanto mayor es el

número de cetano, menores son el tiempo de retraso y muchas de las emisiones contaminantes, aspectos ambos comentados en el capítulo 3 de esta tesis, mejor es su arranque en condiciones frías y menor el ruido de la combustión [95][96][97][98]. El número de cetano de diesel y biodiesel se encuentra limitado en las normas de calidad de los combustibles según Tabla 2.10, siendo más restrictivo en Europa que en Estados Unidos.

Tabla 2.10. Límite del número de cetano en las normas de calidad de diesel y biodiesel.

ASTM D975	Estados Unidos	Diesel Convencional	min. 40
ASTM D6751	Estados Unidos	Biodiesel	min. 47
EN 590	Europa	Diesel Convencional	min. 51
EN 14214	Europa	Biodiesel	min. 51

El número de cetano se mide mediante un ensayo en motor CFR (*Cooperative Fuel Research*), si bien su medida es costosa y suele tener baja repetitividad y reproducibilidad [1][19][30][95][96]. Algunos autores utilizan un aparato IQT (*Ignition Quality Tester*) [30][95][99][100], cuya descripción puede consultarse en cualquiera de los trabajos, y que es más rápido y repetitivo que el ensayo en motor CFR. Otra posibilidad es la utilización, no del número, sino del índice de cetano, calculado mediante expresiones normalizadas (ver, por ejemplo, [19]) en las que interviene la densidad y curva de destilación del combustible. Sin embargo, varios autores juzgan que el índice de cetano no es un buen estimador del número de cetano en el caso del biodiesel [1][2][41][89]. El índice de cetano es definido por Graboski *et al.* [2] como una medida de los compuestos aromáticos presentes en el diesel, lo cual justificaría su carencia de significado en el caso del biodiesel. Finalmente, existen en bibliografía otras ecuaciones (usando, por ejemplo, el punto de anilina) para predecir el número de cetano, también desarrolladas para combustibles diesel, pero no para biodiesel [93][101].

La inmensa mayoría de los autores consultados señala que el número de cetano del biodiesel es mayor que el del diesel [1][2][96][99][100], si bien esta diferencia es cada vez menor debido a la creciente exigencia de las normativas de calidad de los gasóleos de automoción y de emisiones contaminantes. Más aún, a pesar de las cada vez menores diferencias entre diesel y biodiesel muchos autores siguen, sorprendentemente, señalando a esta propiedad como responsable de las diferencias en emisiones entre diesel y biodiesel, tal y como se comprueba en el capítulo 3 de esta tesis. La razón del mayor número de cetano del biodiesel es posiblemente la mayor longitud de las moléculas que componen el biodiesel. Se sabe, por ejemplo, que cuanto mayor es la longitud de cadena de un hidrocarburo no ramificado, mayor es su número de cetano [1][95]. Sin embargo, resulta difícil cuantificar esta diferencia en número de cetano entre diesel y biodiesel, porque el número de cetano de los combustibles diesel empleados en los trabajos consultados depende fuertemente de su procedencia, europea o americana, y de la presencia de aditivos (etil hexil nitrato o di-t-butil peróxido son muy habituales [2][100]), y el del biodiesel de su composición en ésteres saturados e insaturados, tal y como se discute más abajo. Además, la presencia de triglicéridos, metanol y glicerina también influye en el número de cetano del biodiesel [2]. Recientemente, Canoira *et al.* [102] han propuesto el uso de biodiesel nitrogenado (obtenido mediante adición de grupos nitrogenados a los ésteres insaturados) para obtener un sustituto del etil-hexil-nitrato como mejorador de cetano. Estos autores comprobaron que sólo 1000 mg/l de un biodiesel nitrogenado en diesel convencional incrementaron su número de cetano desde 54.7 hasta 60.5.

La materia prima del biodiesel tiene una influencia muy clara en el número de cetano, y ha sido estudiada por varios autores. El número de cetano del biodiesel es mayor cuanto mayor es la longitud de cadena y el grado de saturación [1][2][30][95][96][99][100][103]. Knothe *et al.* [103] inyectaron varios ésteres puros en una bomba de combustión de volumen constante, con presión de 19.6 bar y temperatura de 300 °C, y recogieron parte de los compuestos intermedios formados durante el tiempo de retraso. Estos compuestos fueron aldehídos, cetonas, hidrocarburos de distintos tipos y furanos, entre otros. Encontraron que con ésteres insaturados se formaban mayor número de compuestos aromáticos y ramificados, caracterizados por su bajo número de cetano, lo que constituye una justificación del menor número de cetano de los ésteres insaturados frente a los saturados.

En el caso del número de cetano, es especialmente interesante estudiar su valor y tendencia en ésteres puros, no sólo por las limitaciones del ensayo experimental asociado, sino porque algunos autores, Van Gerpen *et al.* [19], aseguran que el número de cetano de un biodiesel puro se puede predecir con precisión si se conoce su composición, aunque no aportan más información. En la Figura 2.14 se presentan los números de cetano de ésteres metílicos puros, recogidos de una recopilación efectuada por Murphy *et al.* [95]. Puede observarse que en algunos casos la variabilidad es alta, pero aún así, la tendencia con la longitud de cadena y la saturación es clara.

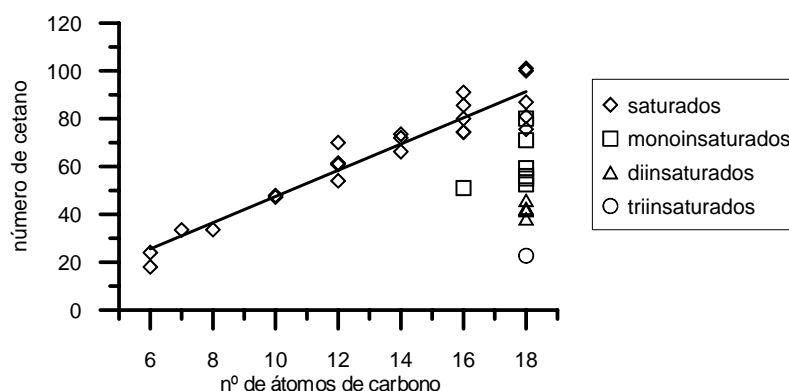


Figura 2.14. Número de cetano de ésteres metílicos puros. Datos obtenidos de la recopilación de Murphy *et al.* [95].

Más aún, la posición de los dobles enlaces y del grupo carbonil también han sido estudiadas [2][89][100][103], encontrándose descensos del número de cetano conforme se desplazan hacia el centro de la molécula, aunque sólo se han encontrado datos numéricos en bibliografía relativos a la posición del doble enlace. Knothe *et al.* [89][100] recogieron datos de otro autor, Bagby, quien midió el número de cetano del éster metílico oleico (C18:1), más habitual en la mayoría de los aceites, y de dos de sus isómeros, el éster metílico vacénico y el petroselinico. Los tres compuestos se presentan en la Figura 2.15. Observaron que el número de cetano de éster habitual (Figura 2.15, arriba) era 47.2, menor que el de cualquiera de sus dos isómeros, 49.5 y 55.4 respectivamente, comportamiento que los autores justificaron porque en la posición del doble enlace correspondiente al éster oleico se favorecía la formación de ciclohexano y benceno, compuestos con bajo número de cetano [95][100]. Esto es coherente con lo encontrado por Knothe *et al.* [103] en un trabajo comentado anteriormente, quienes recogieron con el isómero vacénico, de mayor número de cetano, menos compuestos aromáticos durante el tiempo de retraso que con el oleico.

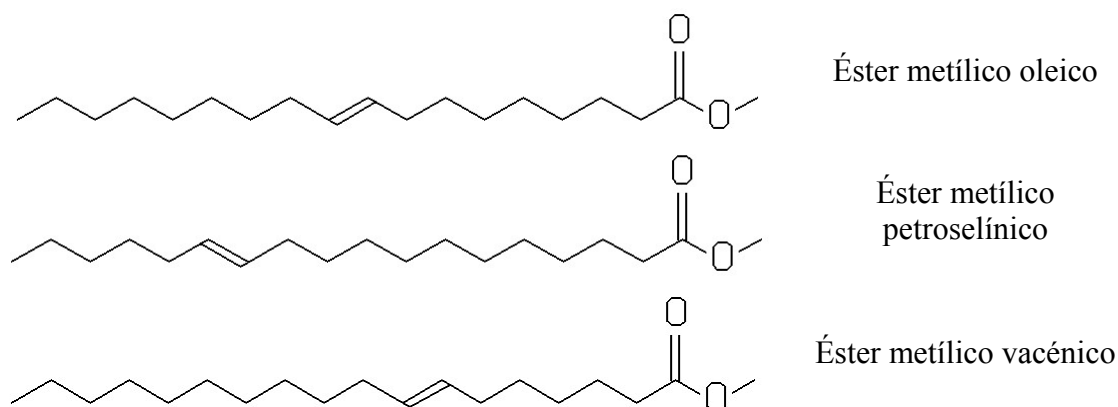


Figura 2.15. Configuración del éster metílico oleico (arriba) y de dos de sus isómeros.

La Tabla 2.11, elaborada a partir de los valores recogidos por diversos autores [1][2][36][104], muestra el número de cetano de varios biodiesel según sea su aceite de origen y alcohol empleado durante la transesterificación. Se observa que el biodiesel procedente de grasas animales, caracterizado por su alto grado de saturación, tiene mayor número de cetano que el correspondiente a aceites vegetales [85], coherentemente con lo expuesto anteriormente.

Tabla 2.11. Número de cetano de varios tipos de biodiesel. Datos recogidos de [1][2][15][36][104].

Combustible	NC
Diesel convencional	40 min/51 min [1]
Éster metílico de soja	50.9 [2]
Éster metílico de colza, bajo erúcico	58 [104]
Éster metílico de colza, alto erúcico	52.9 [2]
Éster metílico de girasol	50.6 [1]
Éster metílico de grasa animal	58.8 [2]
Éster metílico de palma	50 [2]
Éster metílico de aceite usado	53.2 [36]
Éster etílico de soja	48.2 [2]
Éster etílico de colza, alto erúcico	64.9 [2]
Éster etílico de aceite usado	61 [2]
Éster metílico de aceite de ricino	43.9 [15]
Éster etílico de aceite de ricino	43.8 [15]

Según los trabajos consultados, la longitud del alcohol empleado en el proceso de producción no influye en el número de cetano [1][2], o influye muy poco [13]. Klopfenstein [13] buscó el número de cetano de varios ésteres puros (metílicos, etílicos, propílicos y butílicos), todos ellos saturados. Encontró que la longitud de la cadena ácida aumentaba el número de cetano, tal y como ya se ha discutido, y que la longitud del alcohol también lo hacía, pero en mucha menor medida. Knothe *et al.* [99] ensayaron en un IQT varios ésteres puros con diferente alcohol empleado durante el proceso productivo, incluyendo alcoholes ramificados. La longitud del alcohol no tuvo influencia en la mayoría de casos. Sólo con el éster linolénico (C18:3) se observaron mayores números de cetano al aumentar la longitud del alcohol. Estos autores aseguraron en [30][99] que la presencia de una cadena larga (la del ácido) es suficiente para que el éster tenga un número de cetano alto, sin importar posibles ramificaciones en el alcohol. La presencia de ramificaciones en el alcohol no tuvo influencia negativa, hecho sorprendente si se tiene en cuenta que las ramificaciones en hidrocarburos

disminuyen su número de cetano. Más aún, en algunos casos se obtenían números de cetano mayores al emplear alcoholes ramificados. En esta última línea, Wang *et al.* [91] recogieron mayores números de cetano de los ésteres isopropílicos de soja y aceite usado respecto de sus homólogos metílicos. Murphy *et al.* [95] recogieron datos de otros autores en la recopilación mencionada anteriormente. En la Figura 2.16 se representa el valor medio del número de cetano de varios ésteres en función de la longitud del alcohol (alcohol lineal, no ramificado) empleado en su producción. Se observa que la longitud del mismo, en general, no influye en el número de cetano. Estos autores también recogieron datos de ésteres obtenidos con alcoholes ramificados, observándose que el número de cetano no disminuía. Incluso había un aumento de número de cetano en el caso de los ésteres obtenidos con etil-hexanol.

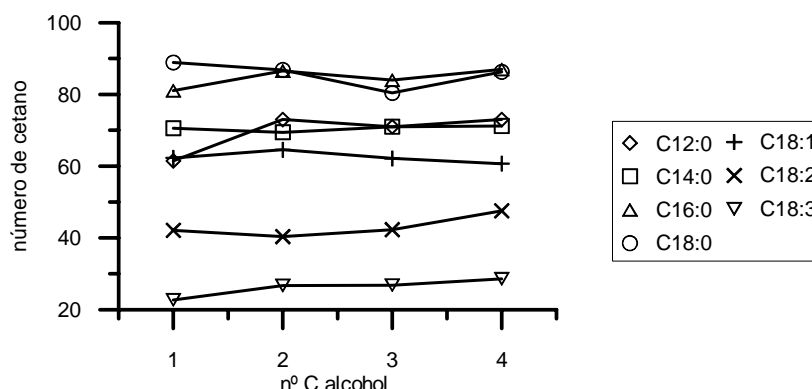


Figura 2.16. Variación del número de cetano de ésteres puros con la longitud del alcohol lineal empleado. Datos recogidos de [95].

Algunos trabajos también estudian el efecto de determinados compuestos habituales en el biodiesel sobre el número de cetano. Van Gerpen [96][105] comprobó que la presencia de material insaponificable, como esteroides, alcoholes e hidrocarburos, hasta un 3% no modificaba el número de cetano de un biodiesel de soja. En estos mismos trabajos, y en Monyem *et al.* [26][90], se observó que la presencia de hidroperóxidos, formados durante el proceso de oxidación del biodiesel, aumentaba este parámetro (coherentemente con el hecho de que algunos peróxidos se empleen como aditivos mejoradores del número de cetano). Al incrementar el índice de peróxidos desde aproximadamente 0 hasta 81, el número de cetano del biodiesel de soja pasó de 47.8 a 54.6. Van Gerpen [96] probó también varias concentraciones de hidroperóxidos, y obtuvo la ecuación (2.22), con R^2 de 0.8446 para relacionar el índice de peróxidos con el número de cetano.

$$NC = 0.000006PV^3 - 0.0017PV^2 + 0.1857PV + 46.17 \quad (2.22)$$

donde PV es el índice de peróxidos del biodiesel.

Debido a la dificultad de la medida del número de cetano, algunos autores tratan de buscar correlaciones en función de otros parámetros del combustible. Krisnangkura (recogido en [96]) relacionó el índice de yodo del biodiesel con su número de cetano, y encontró que cada disminución de una unidad del índice de yodo incrementaba en 0.225 unidades el número de cetano, si bien esta conclusión no tiene en cuenta la longitud de éster, parámetro cuya importancia ya se ha mencionado. Freedman *et al.* [67] relacionaron el número de cetano de seis ésteres metílicos saturados con otras propiedades físicas y químicas, a saber, punto de ebullición, viscosidad, calor de vaporización, poder calorífico, número de átomos de carbono, tensión superficial, punto de fusión, índice de refracción y densidad. En todos los casos los coeficientes R^2 obtenidos fueron muy altos, superiores a 0.98, ya que todos ellos están relacionados

entre sí y dependen en último término de la longitud de cadena. Dependiendo de la propiedad elegida, la correlación era lineal en unos casos, en otros cuadrática y en otros hasta cúbica. En todas las correlaciones el coeficiente del término de mayor grado era estadísticamente significativo, según una prueba t de Student efectuada por los propios autores. A modo de ejemplo se muestra aquí la correlación cuadrática que relacionó el número de cetano con el número de átomos de carbono del ácido graso asociado (ecuación (2.23)).

$$NC = -57.26 + 14.892n - 0.4149n^2 \quad (2.23)$$

donde n es el número de átomos de carbono del ácido graso asociado.

También Klopfenstein [13] buscó una correlación entre el número de cetano de ésteres puros saturados y el número de átomos de carbono del ácido asociado. Dicha correlación se muestra en la ecuación (2.24), pero un análisis estadístico de la misma efectuado en la presente tesis ha demostrado que el término de segundo orden no era significativo.

$$NC = -24.48 + 8.431n - 0.1299n^2 \quad (2.24)$$

Finalmente, Graboski *et al.* [11] midieron el número de cetano de muchos ésteres puros y procedentes de materias primas convencionales, tanto metílicos como etílicos. Encontraron que los coeficientes de correlación lineal entre número de cetano y densidad, y número de cetano e índice de yodo, fueron altos (-0.90, en ambos casos), mientras que el de la correlación entre número de cetano y viscosidad sólo era de 0.47.

El comportamiento del número de cetano en mezclas diesel-biodiesel también ha sido estudiado en bibliografía. Aunque de forma general se afirma que el número de cetano de una mezcla no es lineal con la proporción de sus constituyentes [19], muchos autores recogen que el número de cetano se comporta linealmente en mezclas diesel-biodiesel [1][2][36], si bien el hecho de que la diferencia de números de cetano entre diesel y biodiesel sea pequeña impide realizar esta conclusión con seguridad. Peterson *et al.* [92] recogieron en su trabajo el número de cetano de un biodiesel etílico de colza puro y mezclado al 20 y 50% con diesel convencional, obteniendo un crecimiento lineal del mismo con la proporción de biodiesel. Graboski *et al.* [2] recogen datos procedentes de otros trabajos en los que se midió el número de cetano de cuatro biodiesel puros y mezclados con diesel convencional en distintas proporciones. Una regresión lineal de los datos mostró coeficientes R^2 buenos, siendo el menor de ellos de 0.89. Sin embargo, algunos de los datos tenían cierta curvatura. Kinast [36] realizó medidas de número de cetano con siete biodiesel de diferentes materias primas (aceites vegetales y grasas animales), puros y mezclados al 0.25, 0.50, 1, 3, 5, 10, 20, 35 y 50% con diesel convencional. En general, todos los biodiesel se comportaban linealmente. Una regresión lineal hecha en esta tesis con los datos medidos por Kinast [36] ha mostrado coeficientes R^2 entre 0.87 y 0.99. Van Gerpen [96] midió este parámetro en varias mezclas (sin especificar cuántas) de biodiesel y ésteres metílicos puros con diesel de referencia. Aunque ajustó los datos obtenidos con ecuaciones lineales, la variabilidad de los datos fue grande y varios de los coeficientes R^2 obtenidos fueron menores de 0.85. Otros autores recogen datos no lineales, como los de Chang *et al.* [106], quienes midieron el número de cetano de dos biodiesel, de soja natural y soja modificada genéticamente con menor contenido en éster palmítico (C16:0), puros y mezclados al 50% con diesel convencional. El número de cetano de las mezclas resultó superior al de cualquiera de los combustibles puros, si bien los autores manifestaron que las diferencias podían deberse a la propia variación intrínseca del ensayo. Serdari, recogido en Murphy *et al.* [95], midieron mezclas de varios ésteres metílicos puros en diesel. Los

autores concluyeron que algunos ésteres (como el oleico, C18:1) se comportaban linealmente, mientras otros (como el láurico, C12:0) no. Sin embargo, al representar sus datos gráficamente, la conclusión es que en ninguno de los dos casos es posible concluir si la tendencia es o no lineal, debido a la gran variabilidad de las medidas. En [103] se recoge un trabajo en el que se afirma que el comportamiento del número de cetano es no lineal, si bien no se aporta más información. Lee *et al.* [107] midieron el número de cetano de dos biodiesel procedentes de aceite de arroz y soja, puros y mezclados al 10, 20 y 40% con diesel de referencia. Concentraciones del 10 y 20% de biodiesel apenas incrementaban el número de cetano de la mezcla respecto al valor del diesel convencional, por lo que la tendencia fue no lineal, siendo la presencia del biodiesel menos notable de lo esperado. Graboski *et al.* [66] incorporan en su trabajo el número de cetano de un diesel y biodiesel de soja, y mezclas de ambos al 20, 30 y 65% de biodiesel. La tendencia fue no lineal, pero esta vez bajos porcentajes de biodiesel incrementaban más que linealmente el número de cetano de la mezcla resultante.

2.9. PROPIEDADES DE FLUJO EN FRÍO.

Las propiedades de flujo en frío de un combustible miden la tendencia del mismo a formar cristales que debido a su posterior crecimiento pueden impedir, o al menos dificultar, el paso del combustible a través del sistema de alimentación e inyección del vehículo. Tradicionalmente las propiedades utilizadas en mayor medida y recogidas por los autores han sido el punto de niebla, punto de vertido y punto de obstrucción de filtros en frío, si bien algunos trabajos recogen una cuarta propiedad, la prueba de flujo a baja temperatura. Todas ellas son comentadas a continuación:

- El punto de niebla, *PN*, es la temperatura a la que se forman los primeros cristales tras someter al combustible a un enfriamiento normalizado según ASTM D-2500 [1][2][56][83][89]. En el caso del biodiesel estos primeros cristales están mayoritariamente compuestos de éster palmítico (C16:0) y esteárico (C18:0) [36][108]. Aunque el combustible se encuentre a esta temperatura en el vehículo, los cristales formados no impiden su paso a través de bombas y filtros. Por ello, si el punto de niebla se tomara como límite de operabilidad de los vehículos, sería demasiado restrictivo [41][83].
- El punto de vertido, *PV*, siempre menor que el *PN*, es la temperatura a la que todo el combustible adquiere un estado gelatinoso cuando se somete a un enfriamiento según la norma ASTM D-97, no vertiéndose cuando se inclina la probeta que lo contiene [1][2][56][83][89]. A partir de esta temperatura, el combustible no puede ser bombeado [1][2][36][38]. No obstante, incluso a mayores temperaturas el combustible podría obstruir los filtros del vehículo. Por ello, esta temperatura, tomada como límite de operabilidad, es poco restrictiva [41][83].
- El punto de obstrucción de filtros en frío, *POFF*, es la temperatura a la cual los cristales formados en el combustible causan la obstrucción de filtros, medida en un ensayo normalizado según ASTM D-6371 o *Internacional Petroleum Standard* IP-309 [2][109]. Esta temperatura y la obtenida por medio del *LTFT*, descrita más abajo, predicen mejor las temperaturas límite de operación de los vehículos [41][89][110]. El *POFF* es utilizado mayormente en Europa, mientras que la temperatura obtenida a través del ensayo *LTFT* lo es en Estados Unidos [83][89].
- La prueba de flujo a baja temperatura, *LTFT* (del inglés *Low Temperature Flow Test*), se realiza según norma ASTM D-4539 y es muy similar en su metodología a la medida del *POFF*. Aunque algunos autores [1][36][38][109] afirman que tanto *LTFT* como *POFF* se encuentran normalmente comprendidos entre el punto de

niebla y el de vertido, esto no siempre es así debido a las diferencias en los métodos de medida.

Las temperaturas mencionadas anteriormente están relacionadas unas con otras. Así, Dunn *et al.* [111] midieron todas ellas con diesel y biodiesel de soja puro y mezclado, con y sin aditivos mejoradores, y encontraron relaciones lineales de *POFF* y *LTFT* con *PN*, ecuaciones (2.25) y (2.26), respectivamente. Un análisis estadístico de la ecuación (2.25) mostró que la pendiente podía ser igual a la unidad, pero la ordenada en el origen no era nula con una confianza mayor del 99.9%, y por tanto, *POFF* y *PN* proporcionaban valores estadísticamente diferentes. Según dicha ecuación, los valores de *POFF* eran siempre menores que los de *PN*, de acuerdo con lo explicado más arriba. El mismo análisis estadístico aplicado a la ecuación (2.26) mostró que ni la pendiente era la unidad ni la ordenada en el origen nula, por lo que *LTFT* y *PN* proporcionaban estadísticamente valores diferentes. En este caso, *LTFT* era menor que *PN* sólo para valores mayores que -13 °C. En otro trabajo, este mismo autor (Dunn [110]) relacionó todas ellas con parámetros obtenidos en ensayos con DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), con muy buenos coeficientes de determinación R^2 . Otros autores [112] proponen la ecuación (2.27) para calcular *LTFT* en función del *PN* y *PV*.

$$POFF = -2.2 + 1.0276 \cdot PN \quad (2.25)$$

$$LTFT = -2.4 + 0.8140 \cdot PN \quad (2.26)$$

$$LTFT = PN - a(PN - PV) \quad (2.27)$$

donde *a* es una constante de ajuste en función del combustible y de la presencia de aditivos.

Ninguna de estas propiedades se encuentran actualmente limitadas en las normas de calidad del biodiesel, tanto americana como europea. Sólo la norma americana de biodiesel (ASTM D-6751) especifica que se debe medir el punto de niebla e informar del mismo al cliente. En cuanto al gasóleo, la norma americana (ASTM D-975) sugiere que el punto de niebla no sea más de 6 °C superior al décimo percentil de la temperatura ambiente mínima del mes en que el combustible va a ser usado, mientras que la norma europea EN-590 limita, para España, el punto de obstrucción de filtros en frío según las estaciones del año (0 °C para combustibles de verano, -10 °C para combustibles de invierno).

Existe un amplio consenso en bibliografía al comparar las propiedades de flujo en frío del biodiesel con las del diesel convencional, según el cual, dichas propiedades son claramente peores en el biodiesel [1][2][89][108][110][111]. Algunos autores cuantifican esta diferencia en unos 15-25 °C [2][36][83], si bien estos valores dependen de cada autor y tipo de diesel y biodiesel [1][2].

La materia prima del biodiesel es el factor que más influye en las propiedades de flujo en frío del mismo. Aunque encontrar estas propiedades en bibliografía para ésteres puros es difícil, muchos autores recogen en sus trabajos sus puntos de fusión, procedentes de bases de datos. En la Figura 2.17, donde se representan dichos puntos, puede observarse que el punto de fusión de los ésteres puros aumenta con la longitud de cadena y el grado de saturación. Está ampliamente aceptado en bibliografía [1][2][89][108][111][113][114] que las propiedades de flujo en frío siguen esta misma tendencia. Como se observa en la Figura 2.17, algunos ésteres puros saturados son sólidos a temperatura ambiente. Ésta es la causa de que autores como Martini *et al.* [115] no pudieran ensayar el éster metílico de palma, con alto contenido en éster palmítico (C16:0). Esta tendencia con la longitud de cadena explica lo encontrado en

[116], donde se muestra que los puntos de niebla y de vertido de los ésteres etílicos de grasas animales y colza, con una mayor longitud de cadena, son unos 4 °C mayores que las de los respectivos ésteres metílicos.

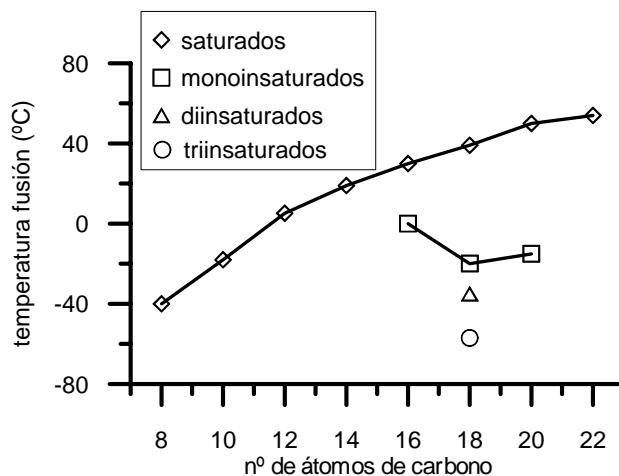


Figura 2.17. Punto de fusión de ésteres metílicos puros (datos recogidos de [2][89]).

Tabla 2.12. Propiedades de flujo en frío de varios biodiesel según su materia prima y alcohol empleado durante la transesterificación. Datos recogidos de varios autores [1][2][36][46][89][117].

Combustible	PN (°C)	PV (°C)	POFF (°C)
Diesel convencional [2]	-15/5	-35/-15	-20/-10
Éster metílico de soja [2]	-0.5	-3.8	-4.4
Éster metílico de colza, bajo erúcico [36]	-3	-4	-4
Éster metílico de colza, alto erúcico [2]	-4	-10.8	3.6
Éster metílico de girasol	-2 [117]	-7 [2]	-5 [117]
Éster metílico de grasa animal [2]	13.9	9	11
Éster metílico de palma	10 [117]	16 [1]	7 [117]
Éster metílico de aceite usado [117]	1	--	-3
Éster etílico de soja [89]	1	-4	--
Éster etílico de colza, alto erúcico [2]	-2	-15	--
Éster etílico de aceite usado	9 [2]	8 [2]	0 [46]
Éster etílico de grasa animal	15 [89]	12 [89]	12 [46]
Éster metílico de aceite de ricino	--	--	0 [15]
Éster etílico de aceite de ricino	--	--	0 [15]

La Tabla 2.12 muestra valores de propiedades flujo en frío de varios biodiesel, recogidos de diversos trabajos, según sea la materia prima y el alcohol (metanol o etanol) empleado durante la transesterificación. Puede verse en ella que las propiedades de flujo en frío de los biodiesel procedentes de grasas animales o aceite de palma, muy saturados, son peores que las correspondientes a otros aceites vegetales, tendencia coherente con lo explicado anteriormente. No obstante, Dunn *et al.* [83] encontraron un efecto curioso. Al medir el punto de niebla y el de vertido de mezclas diesel-biodiesel, resultó que si las mezclas se realizaban con un biodiesel de aceite de soja, los valores de las propiedades de flujo en frío no eran estadísticamente diferentes de los obtenidos

cuando el biodiesel empleado para mezclar con diesel era, a su vez, una mezcla de biodiesel de soja con hasta un 30% de biodiesel de grasas animales.

Cabe destacar en la Tabla 2.12 que las propiedades de flujo en frío del éster metílico de colza son mejores que las del éster metílico de soja, a pesar de la mayor saturación del primero. Los valores recogidos en la Tabla 2.12 para estos dos ésteres proceden de Graboski *et al.* [2], quienes realizaron una media de los valores recogidos por varios autores. Además, otros autores [117] también encuentran este mismo comportamiento. Si se realiza un contraste de medias a los valores recogidos por Graboski *et al.* [2], se obtiene que los valores medios de punto de niebla y punto de vertido del éster de soja son estadísticamente mayores, con una confianza mayor del 95%, que los del éster de colza. La razón puede estar en el mayor contenido de éster palmítico (C16:0) y esteárico (C18:0) del biodiesel de soja, a pesar de su mayor grado de insaturación. Dos trabajos recogidos en [2] y [38] mostraron que pequeñas cantidades de estos dos ésteres puros aumentaban considerablemente el punto de niebla. En [117] también encuentran relación entre la concentración de ésteres saturados y las propiedades de flujo en frío.

Esta dependencia de las propiedades de flujo en frío con la concentración de ésteres saturados en vez del grado de insaturación, medido a través del índice de yodo, puede ser justificada mediante un análisis estadístico de los datos aportados por Kinast [36]. Este autor recoge en su trabajo las propiedades de flujo en frío de seis muestras de biodiesel de distintos orígenes, todos ellos metílicos, además de su composición en ésteres puros. Aunque el autor no lo hace, se ha comprobado que si se correlacionan dichas propiedades linealmente con el índice de yodo de las muestras y con la concentración total de ésteres saturados, el coeficiente de determinación R^2 es considerablemente mayor en el último caso, Tabla 2.13. En esta correlación se ha descartado una de las muestras debido a que su punto de niebla, 42 °C, es demasiado alto y puede tratarse de una errata de los autores. Otros autores (González *et al.* [108]) también encontraron relación lineal entre el *POFF* de muestras de biodiesel sometidas a procesos de winterización (ver más abajo su definición) y el porcentaje total de ésteres saturados.

Tabla 2.13. Coeficientes R^2 de las correlaciones encontradas con los datos aportados por Kinast [36].

Propiedad	Correlación con índice de yodo	Correlación con ésteres saturados
<i>PN</i>	0.7896	0.9619
<i>PV</i>	0.7650	0.8863
<i>POFF</i>	0.7914	0.9261

Además de la saturación y longitud de la cadena, también la ramificación de la molécula tiene gran influencia en estas propiedades. En este sentido, varios trabajos han recogido mejores propiedades de los ésteres isopropílicos que de los metílicos, etílicos o n-butílicos [1][2][89][91][99]. Por ejemplo, Knothe *et al.* [89] recogieron en su trabajo el punto de niebla y el de vertido de varios biodiesel procedentes todos de aceite de soja y aceite de grasas animales, variando el alcohol empleado en la transesterificación. Sus datos se presentan en la Figura 2.18, mostrando una mejoría de las propiedades de flujo en frío cuando se empleaban alcoholes ramificados (isopropílico y 2-butílico). Esto se confirma si se comparan las temperaturas de fusión de ésteres puros, tanto metílicos como isopropílicos. Mientras que la de los ésteres metílicos palmítico (C16:0) y esteárico (C18:0) es, respectivamente, 30 y 39 °C (Figura 2.17), la de sus homólogos isopropílicos es 14 y 28 °C, respectivamente. Además, varios autores han estudiado

otras propiedades de los ésteres isopropílicos, encontrando que son similares a las de los metílicos. Por ejemplo, Knothe *et al.* [99] recogieron que el número de cetano de ésteres obtenidos con alcoholes ramificados no es menor que el de los ésteres obtenidos con alcoholes de cadena lineal, mientras que Wang *et al.* [91] comprobaron que las emisiones de hidrocarburos totales, monóxido de carbono y opacidad con ésteres isopropílicos son similares a las de ésteres metílicos y, por tanto, menores que las del diesel convencional (ver capítulo 3). Por el contrario, un inconveniente de los ésteres isopropílicos es su mayor viscosidad [46], normalmente mayor que los límites impuestos por las normas de calidad del biodiesel (ver apartado 2.3, Tabla 2.5).

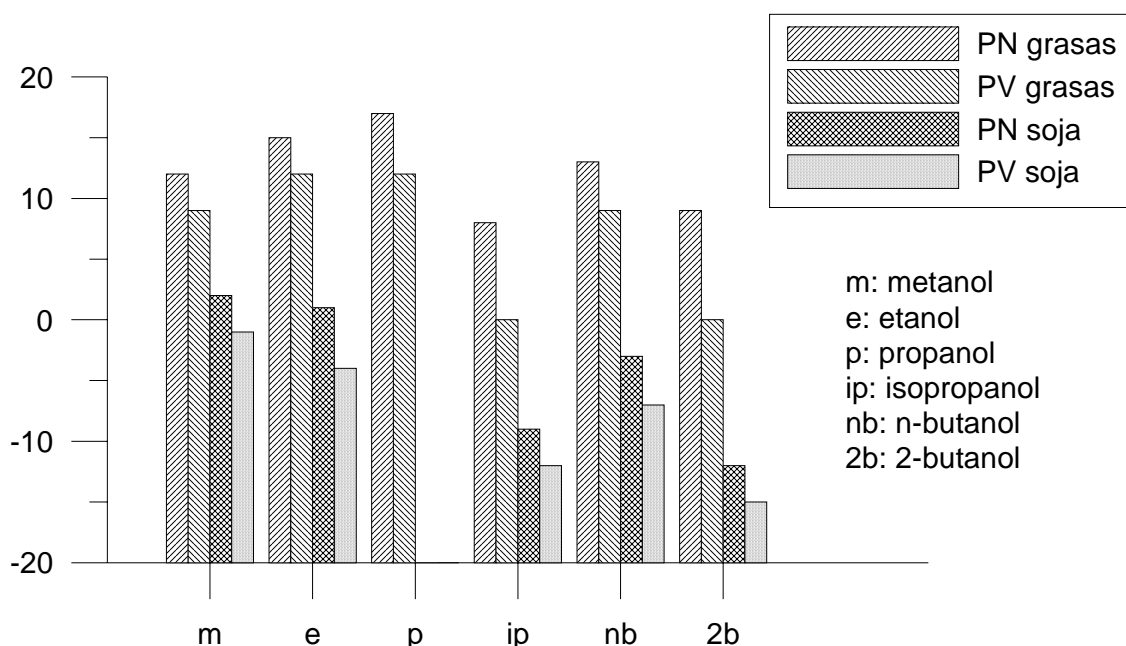


Figura 2.18. Punto de niebla y punto de vertido de biodiesel procedente de aceite de soja y grasas animales según el alcohol empleado para transesterificar, según datos recogidos por [89].

No sólo el alcohol y la materia prima del biodiesel determinan sus propiedades de flujo en frío. Éstas pueden estar influidas por otros compuestos presentes habitualmente en el biodiesel. Van Gerpen [105] comprobó que la presencia de hasta un 2% de material insaponificable (esteroles, tocoferoles, hidrocarburos) no tenía efecto sobre dichas propiedades. Por el contrario, la presencia de mono, di y triglicéridos saturados aumentaba el punto de niebla del biodiesel [2][109].

No está claro si las propiedades de flujo en frío de mezclas diesel-biodiesel se comportan linealmente con el porcentaje de mezcla. Joshi *et al.* [48] midieron el punto de niebla y el punto de vertido de un diesel convencional y cinco mezclas al 20, 40, 60, 80 y 100% de biodiesel etílico de aceite de pescado. Los autores ajustaron los valores medidos mediante una ecuación cuadrática porque, según ellos, proporcionaba un mejor ajuste. Sin embargo, dichos valores eran claramente lineales. Es más, un contraste t de Student hecho en el marco de esta tesis mostró que el término de segundo orden no era significativo en la ecuación propuesta por Joshi *et al.* [48]. Los valores experimentales obtenidos por estos autores y las rectas de ajuste obtenidas aquí se muestran en la Figura 2.19. Muy interesantes son los resultados de Dunn *et al.* [83][111], quienes obtuvieron una tendencia lineal cuando se usaba como diesel de referencia un gasóleo americano No. 2, y una tendencia mayor que lineal para bajos porcentajes de biodiesel (perjudicial, por tanto, para el biodiesel) cuando se empleaba gasóleo No. 1. Las ecuaciones (2.28) y (2.29) muestran las rectas de ajuste obtenidas por los autores cuando el biodiesel empleado procedía de aceite de soja. Kinast [36] midió las propiedades de flujo en frío

de biodiesel de distintos orígenes. Respecto al punto de niebla y el de vertido, encontró en todos los biodiesel un fuerte incremento de los valores para bajos porcentajes de biodiesel (hasta el 10%), que se moderaba al aumentar el porcentaje de mezcla. En lo referente al punto de obstrucción de filtros en frío, el comportamiento era lineal para porcentajes inferiores al 10%. Para porcentajes de mezcla comprendidos entre 20 y 50%, el *POFF* de los biodiesel de grasas animales y aceites usados se incrementaba notablemente, mientras que el de aceites vegetales lo hacía sólo de forma ligera. Graboski *et al.* [2] recogieron datos procedentes de otros autores, pero ninguna conclusión pudo ser obtenida. En unos casos las propiedades de flujo en frío eran aproximadamente lineales con el porcentaje de mezcla, pero en otros no. Además, en este último grupo, unas veces la tendencia era mayor que lineal para bajos porcentajes de biodiesel, mientras que otras era menor que lineal. Wu *et al.* [46] midieron las propiedades de flujo en frío de tres tipos de biodiesel (ésteres etílico e isopropílico de grasas animales y éster etílico de aceite usado), puros y en mezclas al 20%. Encontraron que el comportamiento de *LTFT* y *POFF* fue perjudicial para el biodiesel (bajos porcentajes de biodiesel aumentaban más que linealmente ambas temperaturas), mientras que la linealidad de *PN* y *PV* dependía de las muestras, según Figura 2.20.

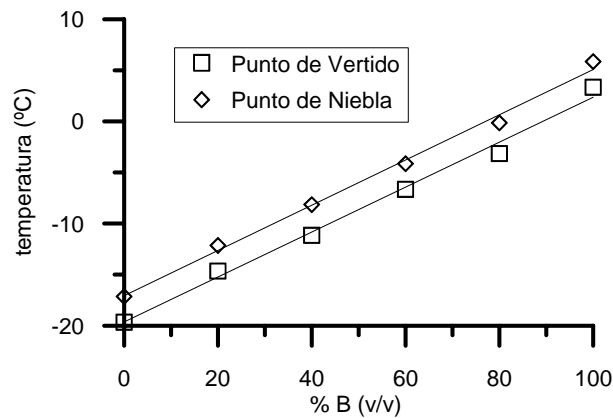


Figura 2.19. Punto de Niebla y Punto de Vertido de mezclas de diesel convencional con biodiesel procedente de aceite de pescado, según [48].

$$PN = 16.18 \cdot z_b - 16.0 \quad (2.28)$$

$$PV = 25.19 \cdot z_b - 25.8 \quad (2.29)$$

donde z_b es la fracción volumétrica de biodiesel en la mezcla.

Sobre la linealidad de mezclas, no de diesel-biodiesel, sino de ésteres puros trata el trabajo de Imahara *et al.* [113]. Estos autores comprobaron tanto experimental como teóricamente (con un modelo termodinámico de equilibrio sólido-líquido) que el punto de niebla de mezclas binarias de ésteres con diferente nivel de saturación no seguía una tendencia lineal. La adición de pequeñas concentraciones de ésteres puros con altos puntos de niebla (los ésteres saturados) hacía que el punto de niebla de la mezcla resultante fuese mayor que el esperado si el comportamiento fuese lineal. Es decir, en una mezcla de dos compuestos con diferente nivel de saturación, se imponía el punto de niebla del más saturado. Con mezclas binarias de ésteres saturados, Imahara *et al.* [113] encontraron formación de eutécticos. En estos casos, el menor punto de niebla de las mezclas no correspondía con el ninguno de los dos ésteres puros, sino con el del eutéctico formado.

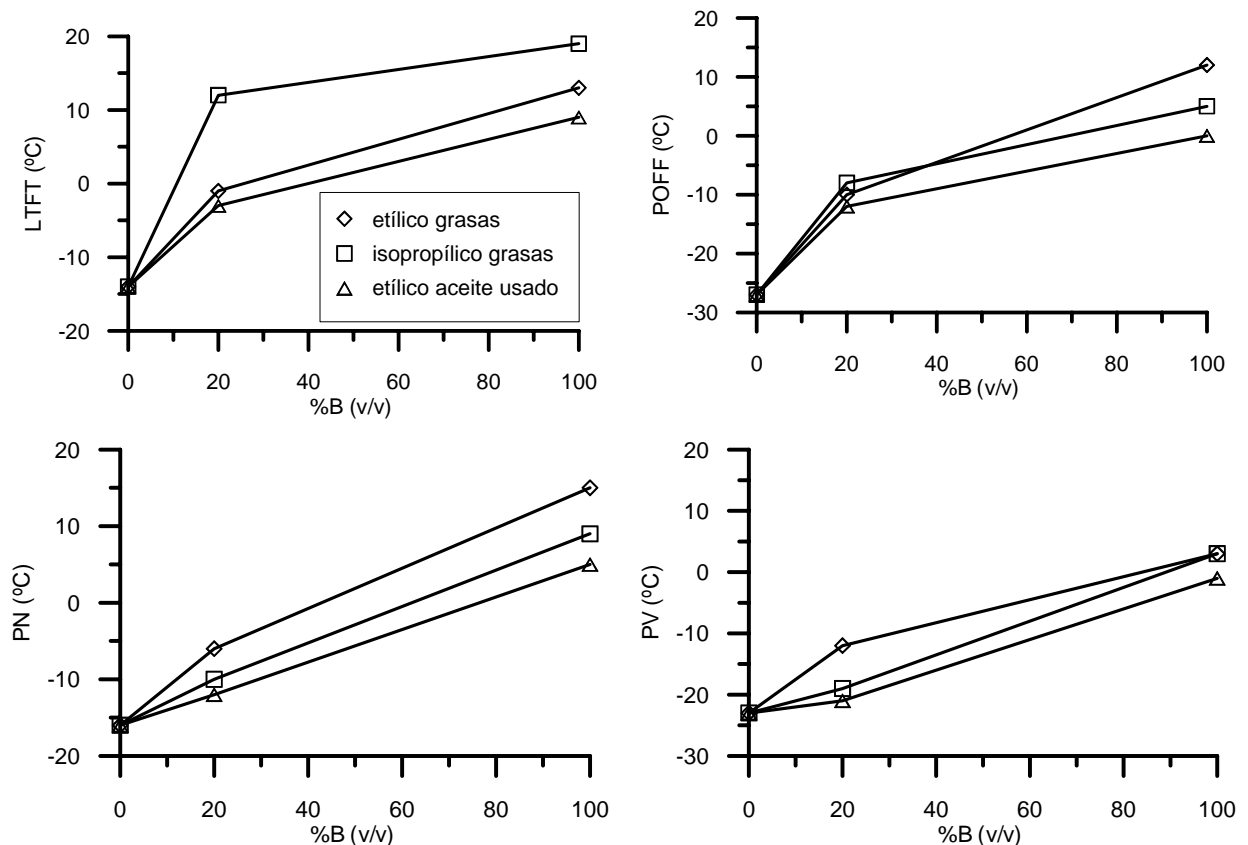


Figura 2.20. *LTFT* (arriba izqda.), *POFF* (arriba dcha.), *PN* (abajo izqda.) y *PV* (abajo dcha.) de varios biodiesel, según [46].

Finalmente, se comentan varios métodos tratados en bibliografía para mejorar las propiedades de flujo en frío del biodiesel (además del uso ya comentado de ésteres isopropílicos):

- Empleo de aditivos para mejorar las propiedades de flujo en frío del biodiesel. Se encuentra ampliamente aceptado en bibliografía que los aditivos mayoritariamente empleados no previenen la aparición de los primeros cristales, esto es, no alteran el punto de niebla del combustible, pero una vez formados actúan sobre estos cristales y retrasan su aglomeración y crecimiento (ver imágenes de los cristales formados en [117]), mejorando así el punto de vertido y el obstrucción de filtros en frío [2][36][38][56][83][89][109][111]. Además, los cristales unidos al aditivo forman en una capa permeable en los filtros de combustible que permite que éste siga fluyendo por los mismos, y que posteriormente se diluye cuando la temperatura del combustible aumenta (debido al combustible que retorna desde los inyectores hasta el depósito) [111].

Varios autores recogen experiencias con el uso de aditivos. Por ejemplo, un trabajo recogido por Graboski *et al.* [2] encontró que el punto de vertido del biodiesel de soja podía disminuir hasta -40 °C añadiendo 1000 ppm de un aditivo, pero su punto de niebla no se modificó. Dunn *et al.* [111] ensayaron doce aditivos distintos con diesel convencional americano, tanto No. 1 como No. 2, y biodiesel de soja puro y mezclado en varias proporciones. Sus resultados mostraron que el punto de niebla, en general, no se modificaba con la presencia de aditivos, y que el punto de vertido se disminuía sólo ligeramente, pero las diferencias no fueron significativas en muchos casos. Los aditivos empleados eran más efectivos con diesel que con biodiesel puro, especialmente si el diesel era No. 1, tendencia también encontrada por otros autores recogidos en [111].

Schumacher *et al.* [118] probaron un aditivo comercial para mejorar las propiedades de flujo en frío mezclado en siete diferentes proporciones con mezclas del diesel y biodiesel de soja al 0, 20, 30, 40 y 100% de biodiesel. Los resultados obtenidos fueron, a simple vista, un tanto caóticos por lo que los autores no analizaron si el porcentaje de biodiesel y/o aditivo influía en alguna de las propiedades de flujo en frío. Un análisis estadístico hecho aquí a los datos medidos por los autores mostró que el contenido en biodiesel podía ser correlacionado linealmente con el punto de niebla y/o el punto de vertido, y que ambas correlaciones eran significativas con un nivel de confianza mayor del 99%. El mismo análisis hecho a la proporción de aditivo mostró que ésta era significativa, al 95%, sólo en el caso de la correlación con el punto de vertido, pero no con el punto de niebla.

En la empresa Infineum [117] probaron aditivos en varias muestras de biodiesel, y comprobaron que la eficacia de los mismos dependía de la cantidad de ésteres saturados presentes en el biodiesel. El biodiesel de colza fue el que menos ésteres saturados contenía, y tan sólo necesitó 0-1000 ppm de aditivo para alcanzar un valor de *POFF* de -10 °C. Sin embargo, para este mismo valor el biodiesel de palma necesitó 20000 ppm de aditivo. Productos similares también son comercializados por otras empresas, como el Dodiflow de la firma Clariant [119] o el FI 4500 FAME de Quimialmel [120].

Dunn *et al.* [111] mencionaron brevemente que existen aditivos específicos para mejorar el punto de niebla, aunque sólo 2-5 °C, y que suelen ser incompatibles con los aditivos tradicionales para punto de vertido, pero no aportan más información.

Diferentes a todos los anteriores son los aditivos metálicos (Ni y Mn) empleados por Keskin *et al.* [121], quienes comprobaron que pequeñas cantidades de estos aditivos mejoraban el punto de vertido de una mezcla diesel-biodiesel (60% biodiesel) en 6-9 °C.

- Aplicación del proceso de winterización, que consiste en enfriar, aprovechando bajas temperaturas ambiente o artificialmente, el biodiesel hasta una temperatura comprendida entre su punto de niebla y punto de vertido, y separar por decantación y filtrado los cristales que aparecen [1][83][108][111]. Dunn *et al.* [111] sometieron a este tratamiento un biodiesel de soja, y comprobaron que los ésteres eliminados en mayor medida fueron el éster palmítico (C16:0) y el esteárico (C18:0), en línea con lo esperado. Sin embargo, las pequeñas concentraciones de ambos ésteres que aún permanecían en el combustible tras el proceso de winterización hicieron que el punto de niebla del mismo fuese 32 °C mayor que el que hubiese sido si se hubiesen eliminado por completo esos dos ésteres. Aunque la winterización puede disminuir el punto de niebla de un biodiesel más de 10 °C [110][111], puede llegar a eliminar hasta el 70% de la masa inicial de combustible. Knothe *et al.* [89] recogió un trabajo en el que se aplicó el proceso de winterización a un biodiesel de soja mezclado con hexano como solvente. De esta forma se obtuvo una pérdida de combustible tras el proceso de sólo el 23%. Otro problema de la winterización es la disminución del número de cetano [89] y del poder calorífico [108] del biodiesel, que son mayores en ésteres saturados. La disminución del número de cetano no ofrece ninguna duda, ver apartado 2.8, pero no está clara la disminución de poder calorífico según lo expuesto en el apartado 2.7. Los autores de las referencias [2][89] recogieron algunos artículos donde se aplicó la winterización al aceite, no al biodiesel, sin que se mencione ninguna ventaja o inconveniente respecto a hacerlo al biodiesel.

- Aplicación de ingeniería genética o reacciones químicas con las que es posible mejorar las propiedades de flujo en frío del biodiesel o del aceite de partida, modificando su longitud de cadena, grado de saturación y/o ramificación [2][38].
- Utilización de mezclas de diesel No. 1 (o incluso queroseno) y No. 2 como combustible de referencia para mezclar con biodiesel, especialmente en zonas frías de Estados Unidos [2][38][83][109]. Esta solución sería válida sólo hasta un 50%, aproximadamente, de mezcla con biodiesel, ya que algunos autores (Dunn *et al.* [83]) encontraron que para porcentajes superiores de biodiesel las propiedades de flujo en frío son independientes del tipo de diesel empleado, obteniéndose valores ya muy próximos a los del biodiesel puro.
- Knothe *et al.* [89] recogieron de otro autor el posible uso de sustituyentes (conocidos como *bulky substituents*) en la cadena de los ésteres. Estos compuestos rompen la armonía de los cristales que se forman y que generalmente se orientan en una determinada dirección. No obstante, el propio autor afirma que este método sólo mejora muy ligeramente las propiedades de flujo en frío.

2.10. ESTABILIDAD.

2.10.1. Introducción.

La escasa estabilidad del biodiesel en comparación con el diesel convencional es uno de los principales problemas de su uso como combustible puro o en mezclas, y objeto de mucha discusión en la literatura [122][123][124][125][126]. Aunque pocos estudios han detectado problemas en el motor como consecuencia de la inestabilidad del biodiesel (se habla de formación de depósitos en la cámara, obstrucción de filtros e inyectores, problemas en la bomba de inyección), muchos fabricantes de motores, automóviles y sistemas de inyección han manifestado su preocupación sobre las consecuencias que la inestabilidad del biodiesel puede tener en el motor durante su operación [42][127][128][129][130].

Existe abundante bibliografía que estudia el proceso de degradación del biodiesel a lo largo del tiempo cuando es sometido a unas determinadas condiciones de temperatura, contenido en antioxidante, presencia de metales o disponibilidad de oxígeno, pero es difícil relacionar esta degradación, medida como incremento de viscosidad, acidez o cualquiera de los métodos e índices comentados en el apartado 2.10.4, con la posible obstrucción de filtros, formación de depósitos en la cámara o fallo de la bomba e inyectores [38][41]. En algunos casos aparecen depósitos en el combustible que pueden obstruir los filtros, pero cuyo origen puede deberse a la gran capacidad de limpieza del biodiesel y no a su tendencia a la oxidación [41][131].

De forma general, se pueden realizar las siguientes afirmaciones (obtenidas en [41] y compartidas por otros muchos autores) acerca de la estabilidad del biodiesel:

- A mayor nivel de insaturación, mayor tendencia a la oxidación (inestabilidad) [1][2][30][123]. Además, la presencia de compuestos diinsaturados (éster linoleico, C18:2) y triinsaturados (éster linolénico, C18:3) es más perjudicial que la de monoinsaturados (éster oleico, C18:1, entre otros), y mucho más de lo que cabría esperar si sólo se tiene en cuenta el número total de dobles enlaces [30][122][124][132][133]. Una posible solución para mejorar la estabilidad es la hidrogenación del combustible [38] o la modificación genética de las semillas para obtener aceites ricos en ácidos saturados [134], si bien estas técnicas repercuten negativamente en las propiedades de flujo en frío (ver apartado 2.9).
- El calor y la exposición directa a la luz solar perjudican la estabilidad del biodiesel [89][122][125][135][136].

- Ciertos metales y aleaciones (cobre, bronce, cinc,...) pueden catalizar el proceso de oxidación [1][30][89][122][124][136]. Por tanto, su presencia debe ser evitada durante el almacenamiento del biodiesel.
- El contacto prolongado con el oxígeno del aire es suficiente para iniciar el proceso de oxidación [122] [126][135], fenómeno que se conoce como rancidez [135]. La agitación del combustible (por ejemplo, los movimientos bruscos o el volcado de los bidones de almacenamiento parcialmente llenados) favorece el contacto del biodiesel con el aire y acelera la oxidación [126]. En este sentido, cabe destacar una de las conclusiones recogidas en el proyecto europeo BIOSTAB [126]: “... *to avoid the contact of biodiesel with air during its complete life cycle has been pointed out. The impact that simple and occasional shaking of product in presence of air is really impressive and biodiesel actors must take account of it*”. Prácticas habituales para evitar este problema son el almacenamiento sellado y al vacío [132], o el almacenamiento en atmósfera de nitrógeno [41].
- Existen antioxidantes naturales presentes en los aceites, como el α -tocoferol [1][2][122][136][137] y los esteroides [1], que retardan el proceso de oxidación. Pero no todos los aceites y grasas tienen, en origen, la misma cantidad de estos antioxidantes [122][126]. Por ejemplo, las grasas animales sólo contienen trazas de tocoferoles (recogido en [122], procedente de otros autores), y el contenido en tocoferol de la colza es superior al de otras semillas oleaginosas [132][135]. Sin embargo, el proceso de refinado de los mismos y el de obtención del biodiesel pueden disminuir su concentración e incluso eliminarlos por completo, perjudicando así la estabilidad a la oxidación del combustible final [122][125][132]. Las etapas de lavado, desodorización, secado y destilación del biodiesel son críticas [90][122][126][132][135][138][139]. Van Gerpen *et al.* [105] oxidaron dos muestras de biodiesel, uno destilado y otro sin destilar. Observaron que el índice de peróxidos de la muestra destilada alcanzó un valor de 96 meq O₂/kg en sólo 6 días, mientras que el de la muestra sin oxidar aumentó más lentamente hasta un valor de 80 meq O₂/kg en 24 días. Los autores achacaron este comportamiento a que el proceso de destilación elimina los antioxidantes naturales presentes en el biodiesel.
- De forma general, la presencia de antioxidantes naturales no es suficiente para cumplir la especificación de estabilidad a la oxidación (Tabla 2.19), siendo necesaria la adición de antioxidantes al biodiesel [122][123][126][132] [135][136][137]. No basta con cumplir la especificación inmediatamente después de elaborar el biodiesel, que en el caso europeo es de seis horas: debe asegurarse que dicha especificación se cumplirá durante un periodo razonable de tiempo, que es de seis meses para National Biodiesel Board [41]. Bondioli *et al.* [140] también piensan que seis meses es suficiente al estimar que éste es el máximo tiempo de vida comercial del biodiesel en condiciones de mercado. Este aspecto debe ser tenido en cuenta por productores y distribuidores de biodiesel durante el almacenamiento y distribución, y por los propios estados al diseñar su política de reservas estratégicas de combustible.

2.10.2. Tipos de estabilidad.

La pérdida de estabilidad se puede definir como el conjunto de cambios químicos que tienen lugar en el biodiesel, y que producen o pueden producir consecuencias adversas en el combustible y en el motor [1]: incremento de la viscosidad y la acidez, malos olores (rancidez) y formación de depósitos en la cámara, entre otros.

En función de que la causa que desencadena la pérdida de estabilidad en el biodiesel sea la temperatura, la presencia de oxígeno o el largo tiempo de

almacenamiento, dicha estabilidad puede ser dividida en estabilidad térmica, estabilidad a la oxidación y estabilidad al almacenamiento, respectivamente [1][124][126]. Otros autores [40][41][122][141] consideran sólo la estabilidad térmica y a la oxidación, ya que los cambios químicos que ocurren en el biodiesel durante su almacenamiento se deben al contacto con el oxígeno [40] (presente en el aire o disuelto en el combustible), y por tanto la estabilidad al almacenamiento es un caso particular de la estabilidad a la oxidación. McCormick *et al.* [42] distinguen sólo entre estabilidad térmica y estabilidad al almacenamiento, si bien en su informe se menciona igualmente que la pérdida de la segunda ocurre por oxidación.

La pérdida de estabilidad por oxidación tiene lugar cuando el oxígeno ataca un átomo de carbono de la molécula de biodiesel, formándose en última instancia un hidroperóxido [42][122][123][126][135][137]. Posteriormente, los hidroperóxidos reaccionan y se forman productos secundarios de la oxidación, como ácidos, aldehídos y polímeros [122][123][126]. La presencia de luz, ácidos y metales puede catalizar estas reacciones [89][122]. Este proceso de oxidación se detalla más ampliamente en los próximos apartados, por lo que el resto de este apartado 2.10.2 se dedica exclusivamente a la estabilidad térmica.

La inestabilidad térmica es importante a partir de 250-300 °C, cuando las moléculas de ésteres poliinsaturados con configuración de dobles enlaces interrumpidos por un grupo metileno (que es la habitual en aceites y ésteres derivados) isomeriza en una configuración de dobles enlaces conjugados [122][142], ver Figura 2.21. Esta reacción de isomerización tiene una alta energía de activación, y por tanto no ocurre a temperaturas ordinarias [143]. Posteriormente las moléculas con configuración conjugada reaccionan con moléculas con un doble enlace para formar un ciclohexeno según la reacción de Diels Alder (ver Figura 2.22).

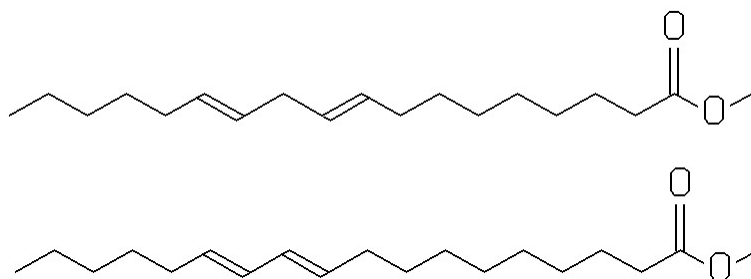


Figura 2.21. Molécula del éster metílico del ácido linoleico (C18:2) con distintas configuraciones: dobles enlaces separados por grupo metileno (arriba) y dobles enlaces conjugados (abajo).

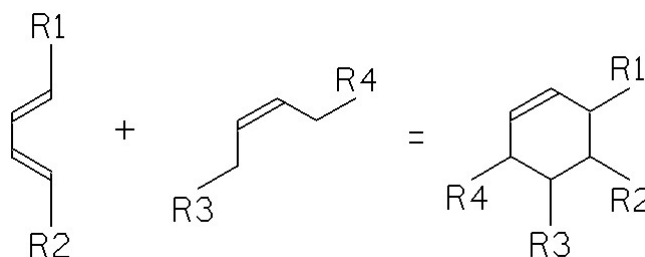


Figura 2.22. Reacción Diels Alder.

La reacción de Diels Alder provoca una reducción del número de dobles enlaces y, si tiene lugar entre ésteres, la formación de polímeros de mayor peso molecular que se traduce en un aumento de viscosidad. Si se trata de aceites, estas reacciones pueden desarrollarse dentro de la molécula de triglicérido (entre dos de las cadenas ácidas de la misma) y no afectar significativamente al peso molecular [122]. Estos compuestos

podrían formarse durante la utilización del aceite en cocina y, de ser así, mantendrían su estructura durante la transesterificación del aceite obteniendo diésteres en vez de ésteres. Sin embargo, si estos compuestos se forman, son eliminados durante la destilación del biodiesel y no están presentes en el combustible final [122].

Estas reacciones de polimerización térmica pueden llegar a tener cierta importancia durante el uso del combustible si éste se ve sometido a altas temperaturas durante su circulación por el sistema de inyección y recirculación al depósito, antes de que el proceso de combustión tenga lugar [144]. La principal consecuencia de la degradación térmica del biodiesel en el sistema de inyección es la obstrucción de los inyectores [41].

Los aceites vegetales y grasas animales presentan una muy buena estabilidad térmica y pueden ser sometidos a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo cuando se usan en cocina. Por extensión, el biodiesel también tiene buena resistencia a la degradación térmica [41][145], habiéndose encontrado menos depósitos en los inyectores que con diesel convencional [41][73], si bien un estudio anterior muestra lo contrario [45]. Este último estudio [45] muestra también mayor obstrucción de inyectores con ésteres etílicos que con ésteres metílicos. Todas las muestras de biodiesel analizadas durante el proyecto BIOS TAB [126] mostraron muy buena estabilidad térmica, no apreciándose variaciones significativas en su acidez, contenido en éster y periodo de inducción Rancimat tras ser mantenidas a 200 °C durante 5 horas en ausencia de aire.

Las normas de calidad para combustible diesel, tanto europea como americana, no incluyen actualmente la estabilidad térmica entre sus especificaciones. No obstante, EMA [146] aconseja el uso de la norma ASTM D6468, a 150 °C, para asegurar la estabilidad térmica de los combustibles empleados en motores diesel. Esta prueba mide la variación de reflectancia del combustible debido a los depósitos formados cuando se mantiene una muestra a dicha temperatura durante 180 minutos. Las pruebas realizadas con biodiesel muestran un buen comportamiento del mismo, si bien existe discrepancia sobre cómo el color de los depósitos formados con biodiesel puede afectar al resultado del ensayo [41]. Westbrook [145] realizó este ensayo a tres gasóleos convencionales y tres biodiesel, obteniendo mejores resultados con los biodiesel. Otros artículos, recogidos en [42], también obtienen mejor estabilidad térmica del biodiesel frente al diesel convencional.

2.10.3. Mecanismo químico del proceso de oxidación.

El proceso por el cual se produce la oxidación del biodiesel coincide con el de los aceites, siendo la causa en ambos casos la presencia de insaturaciones [1][2][122][124][133]. Por el contrario, estas reacciones de degradación son muy distintas a las del diesel convencional [124][141], en el cual la oxidación es iniciada por compuestos como los indoles, pirroles y compuestos aromáticos [141][147], no presentes en el biodiesel. Además, mientras la pérdida de color suele ser un paso previo a la aparición de sedimentos en el gasóleo convencional, no lo es en la oxidación del biodiesel [141]. Esto hace que el método Du Pont F21 basado en la variación de color de la muestra ensayada, tradicionalmente usado para comprobar la estabilidad del combustible diesel, no sea aplicable para el biodiesel [141]. Los compuestos de azufre (ausentes en el biodiesel) han proporcionado al diesel convencional, además de lubricidad, buena resistencia a la degradación y formación de sedimentos [141].

La oxidación del biodiesel se inicia con la formación de hidroperóxidos [42][122][123][126][135][137], productos primarios de la oxidación, a través de una

serie de reacciones conocidas como iniciación, propagación y terminación [122]. Estas reacciones se muestran en forma de secuencia en la Figura 2.23. Está ampliamente aceptado que la concentración de hidroperóxidos crece muy lentamente hasta que transcurre un periodo de tiempo conocido como periodo de inducción [122][123][135][137], pero una vez transcurrido éste, la concentración de hidroperóxidos se incrementa muy rápidamente, alcanzando un valor máximo y luego decreciendo ligeramente (cuando existe poco oxígeno disponible), o creciendo de forma continua hacia un límite asintótico (si existe mucho oxígeno disponible) [122][123][132][148].

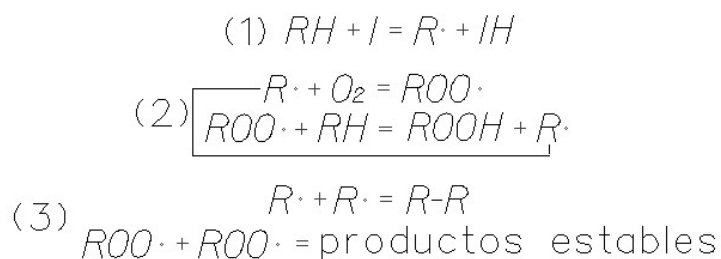


Figura 2.23. Secuencia de formación de hidroperóxidos: (1) iniciación, (2) propagación y (3) terminación.

En [122] se recogen todas configuraciones que distintos autores han propuesto para los radicales $R\cdot$ formados en las reacciones de iniciación, así como una discusión crítica sobre cuáles son las más habituales en el proceso de oxidación del ácido linolénico. Algunos de estos radicales adoptan una configuración estable de dobles enlaces conjugados (dienos conjugados) que, junto con los hidroperóxidos, constituyen los productos primarios de la oxidación [122].

En todo caso, los átomos de hidrógeno que más fácilmente se pierden para dar lugar a estos radicales son los que se encuentran formando grupos metileno en posiciones alílicas a un grupo participante en un enlace doble [30][122][133][135], siendo especialmente susceptibles los situados en posiciones alílicas a dos de estos grupos (posiciones bis-alílicas) [122][135]. Fröhlich [132] comprobó que, conforme aumenta el nivel de hidroperóxidos en la muestra, disminuye el de ésteres insaturados. Estas distinciones han dado lugar en los últimos años a la aparición de varios índices dependientes de la estructura molecular del biodiesel, distintos al índice de yodo, para medir la tendencia a la oxidación. Tales índices (*APE*, *BAPE*) serán definidos y discutidos en profundidad en el apartado 2.10.4.2.

Posteriormente, los hidroperóxidos se descomponen para dar lugar a los productos secundarios de la oxidación: aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos y ésteres de cadena corta [122][123][135]. Los ácidos de cadena corta, como el butírico, son los responsables del mal olor desprendido durante la oxidación [135]. Además, estas especies pueden originar compuestos de mayor peso molecular por polimerización [122][123], con el consiguiente aumento de viscosidad. Dos tipos distintos de polimerización pueden darse [122]:

- Polimerización oxidativa, mediante grupos de enlace $C-O-C$.
- Polimerización vinílica, mediante grupos de enlace $C-C$, más habitual en atmósferas inertes.

Los polímeros formados pueden ser solubles y no solubles. Algunos autores asignan el nombre de gomas a los solubles, y de sedimentos a los insolubles [123][141].

Monyem *et al.* [123] analizaron la evolución relativa de peróxidos, ácidos y viscosidad al oxidarse una muestra de biodiesel. Estos autores encontraron que mientras el índice de peróxidos crece, también lo hace el índice de acidez y la viscosidad. Una vez el índice de peróxidos alcanza el valor máximo y empieza a decrecer, acidez y viscosidad continúan aumentando, pero a menor velocidad. Esto sugiere que los peróxidos se forman consumiendo el oxígeno disponible, y a partir de ellos, se forman ácidos y polímeros. Aunque la viscosidad aumentó hasta más de 60 cSt, no se encontraron gomas ni sedimentos, ni se detectó obstrucción en un sistema de filtros construido para tal propósito. Fröhlich [137] comprueba que la viscosidad no aumenta hasta que los hidroperóxidos alcanzan un valor determinado, lo que sugiere que los hidroperóxidos son productos primarios mientras que polímeros son secundarios.

Varios factores influyen en las reacciones de oxidación, tanto las que forman hidroperóxidos como las de productos secundarios. Se pueden citar, por ejemplo, el contacto con el oxígeno del aire, la presencia de agua, luz solar y temperatura, metales, ácidos grasos libres o antioxidantes [30][89][122][124][125][126][135][136]:

- Fröhlich [132] comprobó que cuando el biodiesel es almacenado de forma hermética durante 18 meses, sin contacto con el aire, no sufre oxidación alguna, medida ésta como incremento de viscosidad o de ácidos grasos libres, o como disminución del contenido en éster. Por el contrario, la oxidación ocurre rápidamente si se airea el biodiesel, especialmente a altas temperaturas [123][132]. Bondioli *et al.* [140] comprobaron que al agitar el biodiesel almacenado en presencia de aire, su periodo de inducción en el ensayo Rancimat disminuyó considerablemente. Knothe [149] calentó varias muestras de biodiesel de igual volumen, variando el área de la muestra en contacto con el aire ambiente. Comprobó que al aumentar dicho área se incrementaba la viscosidad y la acidez final de la muestra, y disminuía la concentración de ésteres muy insaturados.
- Leung *et al.* [150] comprobaron que el agua perjudica la estabilidad del biodiesel, si bien su efecto era menor que la combinación de temperatura y contacto con aire.
- De entre los metales, el cobre y el hierro [124][151] son los más perjudiciales. Canakci *et al.* [148] probaron con cobre y acero, y encontraron que el cobre catalizó la oxidación del biodiesel, pero el acero no tuvo efecto apreciable. Según Knothe *et al.* [124], la cantidad de metal presente no es importante (sólo su presencia), pero sí importa el tamaño debido a su acción catalítica. Muy interesante resulta la aportación de Schober *et al.* [152]. Estos autores estudiaron el efecto que varios aditivos empleados en diesel convencional para disminuir la temperatura necesaria para la regeneración de los filtros de partículas tienen sobre la oxidación del biodiesel. Tales aditivos, compuestos en parte por metales (Fe, Cu, Pb), disminuyeron la estabilidad a la oxidación de varios biodiesel.
- La presencia de ácidos también acelera el proceso de oxidación [124], teniendo los ácidos grasos más tendencia a la oxidación que sus correspondientes ésteres metílicos derivados [124][153]. Según Waynick [122], ácidos como el esteárico (C18:0), aun siendo saturados, pueden acelerar la oxidación de los ésteres metílicos, y determinados aditivos ácidos presentes en el diesel convencional pueden influir en la formación de polímeros en mezclas de diesel y biodiesel.
- Prankl *et al.* [125] estudiaron el efecto que las condiciones de almacenamiento del biodiesel (luz y temperatura) tienen sobre su estabilidad. La luz mostró un mayor efecto que la temperatura. En concreto, la muestra sometida a luz solar se oxidó completamente, perdiendo su color inicial e incrementando enormemente su viscosidad y acidez. Algunos autores [122] conocen a la oxidación catalizada por

luz como fotooxidación. Monyem *et al.* [123] observaron un efecto importante de la temperatura en la velocidad de formación de hidroperóxidos: mientras que a temperatura ambiente se forman muy lentamente, a 60 °C su aparición fue muy rápida. Varios trabajos recogidos por Waynick [122] sostienen que los productos secundarios de la oxidación sólo aumentan a altas temperaturas.

- Finalmente, el efecto de los antioxidantes, por su importancia, se recoge más ampliamente en el apartado 2.10.5.

2.10.4. Índices y ensayos relacionados con la estabilidad del biodiesel.

2.10.4.1. Introducción.

Varios procedimientos son utilizados en la literatura para medir el estado de avance de la oxidación del biodiesel o factores relacionados con la misma. Tales procedimientos son distintos a los empleados para caracterizar la oxidación del gasóleo convencional por lo expuesto en el apartado 2.10.3, y pueden ser clasificados en cinco grupos [122]:

- Parámetros de composición.
- Medida de productos primarios.
- Medida de productos secundarios.
- Medida de propiedades físicas.
- Métodos de medida de la resistencia a la oxidación.

2.10.4.2. Parámetros de composición.

Entre los parámetros de composición, cabe destacar el contenido inicial en ésteres totales y poliinsaturados y en ácidos grasos libres, la concentración de tocoferol, el índice de yodo y dos parámetros de reciente aparición, *APE* y *BAPE*. A mayor contenido total en ésteres y en tocoferol y menor concentración de ésteres poliinsaturados y de ácidos grasos libres, mayor es la estabilidad a la oxidación. La Tabla 2.14 muestra los límites impuestos por las normas de calidad del biodiesel en lo referente a ésteres totales, éster linolénico (C18:3) y ésteres poliinsaturados, mientras que la Tabla 2.15 muestra el máximo valor ácidos grasos libres, que como se vio en el apartado 2.10.3, pueden acelerar el proceso de desestabilización.

Tabla 2.14. Contenido total en ésteres, y contenido en éster linolénico y poliinsaturados en las normas de biodiesel.

Propiedad	Unidades	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)
Contenido en ésteres	% (m/m)	n.i.	96.5 min.
Éster metílico linolénico (C18:3)	% (m/m)	n.i.	12 max.
Ésteres metílicos poliinsaturados (cuatro o más enlaces dobles)	% (m/m)	n.i.	1 max.

Tabla 2.15. Índice de acidez en las normas de biodiesel.

Propiedad	Unidades	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)
Índice de acidez	mg KOH/g	0.8 max.	0.5 max.

Mayor detenimiento merecen el índice de yodo, *APE* y *BAPE*. Los tres, junto con algunos otros menos utilizados en bibliografía, se conocen como índices estructurales (Knothe [133]). El índice de yodo es uno de los más utilizados históricamente para cuantificar la tendencia a la oxidación de un biodiesel (a mayor índice de yodo, mayor tendencia a la oxidación), y también el que más controversia ha suscitado [122][124][133][154][155]. Según Knothe [133], este índice fue introducido

como parámetro de control en reacciones de hidrogenación, y no es un buen indicador de la tendencia a la oxidación del biodiesel.

En concreto, el índice de yodo tiene dos inconvenientes que desaconsejan su utilización [46][133]. El primero es su dependencia del peso molecular del compuesto, tal y como se observa en la ecuación (2.30), que hace que el índice de yodo de ésteres metílicos puros con igual número de insaturaciones sea mayor cuanto menor es la longitud de cadena. Por ejemplo, el índice de yodo del éster metílico erúico (C22:1) es menor que el del éster metílico oleico (C18:1), a pesar de tener igual número de enlaces dobles. Algunos autores [133] van más allá y utilizan la misma razón para asegurar que el índice de yodo de un éster etílico es menor que el de su homólogo metílico, a pesar de que el índice de yodo se considera tradicionalmente una propiedad del aceite (o de los triglicéridos que lo componen). Según la norma EN-14214, el cálculo del índice de yodo de un biodiesel se realiza a través de la ecuación (2.31), si bien dicha norma propone también utilizar directamente los factores IY_i que corresponden al índice de yodo de los triglicéridos puros en vez del de sus correspondientes ésteres. Este planteamiento define implícitamente al índice de yodo como una propiedad de la materia prima. En todo caso, la dependencia del índice de yodo con el peso molecular sería solucionada fácilmente si se reemplaza por el número promedio de dobles enlaces [132][133], calculado según la ecuación (2.32).

$$IY_i = 100 \frac{d_i PM(I_2)}{PM_i} \quad (2.30)$$

$$IY = \sum_{i=1}^n 100 \frac{d_i PM(I_2) \cdot y_i}{PM_i} = \sum_{i=1}^n IY_i y_i \quad (2.31)$$

$$d = \sum_{i=1}^n y_i d_i \quad (2.32)$$

donde:

IY_i : índice de yodo del i-ésimo éster puro presente en el biodiesel.

d, d_i : número de dobles enlaces del biodiesel y de su i-ésimo éster puro, respectivamente.

$PM(I_2), PM_i$: peso molecular del yodo y del i-ésimo éster puro del biodiesel, respectivamente.

y_i : fracción másica del i-ésimo éster puro presente en el biodiesel.

El otro inconveniente del índice de yodo es su incapacidad para distinguir entre la posición que ocupan los dobles enlaces dentro de las moléculas de éster [133], a pesar de que varios estudios han demostrado que cuando la posición de éstos es de tal forma que existan grupos metileno en posiciones adyacentes a dos enlaces dobles (posiciones bis-alílicas), la reactividad del compuesto es muy alta [30][122][124][132]. Por ejemplo, el éster procedente del ácido 5,13-docosadienoico es muy estable a pesar de sus dos dobles enlaces [133], debido a que los grupos involucrados en éstos están separados por más de un grupo metileno (Figura 2.24).

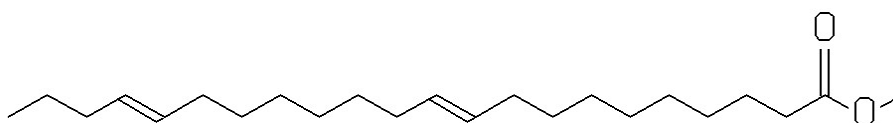


Figura 2.24. Molécula del éster metílico del ácido 5,13-docosadienoico.

Estos inconvenientes son solucionados mediante la adopción conjunta de dos parámetros, *APE* ('*Allylic Position Equivalents*') y *BAPE* ('*Bis-Allylic Position Equivalents*'), en sustitución del índice de yodo. Estos parámetros se calculan según las ecuaciones (2.33) y (2.34), respectivamente. Ambos índices son independientes del peso molecular del biodiesel y tienen en cuenta su perfil de insaturados [133]. Es fácil comprobar que para un valor de índice de yodo de 115, el rango de variación del parámetro *BAPE* es muy amplio: $33.87 \leq BAPE \leq 88.32$.

$$APE = 2(y_{C18:1} + y_{C18:2} + y_{C18:3})100 \quad (2.33)$$

$$BAPE = (y_{C18:2} + 2y_{C18:3})100 \quad (2.34)$$

donde:

APE, *BAPE*: '*allylic position equivalents*' y '*bis-allylic position equivalents*', respectivamente.

$y_{C18:1}$, $y_{C18:2}$, $y_{C18:3}$: fracción másica del éster oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3), respectivamente.

Knothe *et al.* [124] prepararon cinco mezclas sintéticas a partir de éster metílico esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3). A todas ellas le realizaron un ensayo Rancimat a 90 °C y observaron que el resultado del mismo correlacionaba mejor con el parámetro *BAPE* que con el índice de yodo. Realizando la correlación lineal de los periodos de inducción Rancimat obtenidos por [124] con el índice de yodo, *APE* y *BAPE* de las muestras ensayadas, se obtiene un coeficiente de correlación lineal R^2 de 0.8449 con el índice de yodo, 0.4356 con el *APE* y de 0.9666 con el *BAPE* (si bien los autores presentan en su artículo un valor de 0.983 para este último caso). Además, con estos datos de Knothe *et al.* [124], se propone aquí una regresión lineal múltiple incluyendo los parámetros *APE* y *BAPE*. La ecuación así calculada se muestra en la ecuación (2.35), habiéndose obtenido un valor de R^2 de 0.9885.

$$IP = 4.104 - 0.040BAPE - 0.003APE \quad (2.35)$$

donde:

IP: periodo de inducción en el Rancimat.

BAPE, *APE*: '*bis-allylic position equivalents*' y '*allylic position equivalents*', respectivamente.

A partir de esta ecuación es fácil definir un nuevo parámetro, *ABAPE* ('*Allylic and Bis-Allylic Position Equivalents*'), como ponderación lineal de las variables *APE* y *BAPE* que maximice el coeficiente R^2 del ajuste de los datos recogidos en [124]. Tal parámetro *ABAPE* queda definido según la ecuación (2.36).

$$ABAPE = 0.9235BAPE + 0.0765APE \quad (2.36)$$

$$IP = 4.104 - 0.043ABAPE$$

En la Figura 2.25 se muestran los valores obtenidos con el ajuste propuesto por Knothe (sólo con parámetro *BAPE*) y los obtenidos con el ajuste propuesto aquí (parámetros *APE* y *BAPE* combinados linealmente para formar el nuevo parámetro *ABAPE*). Aunque la prueba t de Student para determinar la importancia de las variables empleadas en el ajuste mostró que *APE* no es significativo en la ecuación (2.35), el reducido número de muestras (sólo cinco) impide concluir con seguridad cuál de las variables, *BAPE* o *ABAPE*, es la más idónea para correlacionar con el periodo de inducción.

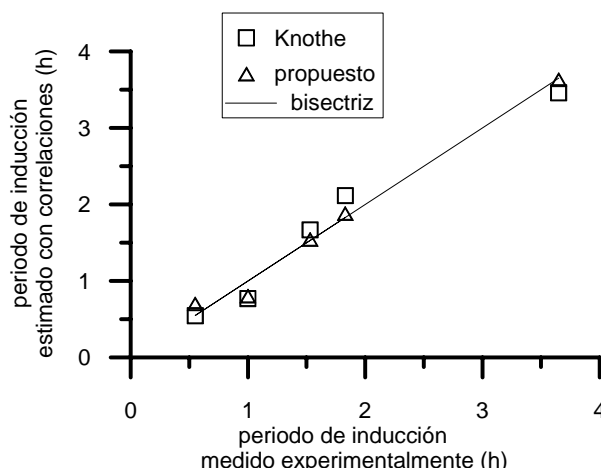


Figura 2.25. Periodos de inducción medidos por Knothe [124] frente a la correlación propuesta en su artículo y la propuesta aquí.

A pesar de lo dicho, se pueden encontrar sugerencias en bibliografía para limitar el índice de yodo. Ryan *et al.* [156] sugiere limitar a un máximo de 135. Prankl *et al.* [154][155] apenas encuentran depósitos en el cilindro e inyectores, ni dilución del aceite lubricante incluso operando con biodiesel muy insaturado, por lo que no puede establecer un límite de índice de yodo. Schäfer *et al.* [157] sugieren limitar el índice de yodo porque encontraron depósitos en el interior del cilindro al operar con éster de soja, cuyo índice era 131, y no con éster de colza (índice 115). Sin embargo, sólo dos biodiesel y un rango tan estrecho de variación parece razón insuficiente para limitar este parámetro, tal y como afirma Knothe [133]. La anterior normativa alemana DIN 51606 lo establecía en 115. Actualmente, la norma americana de biodiesel no limita este parámetro, según Wu *et al.* [46], porque dos biodiesel de diferente materia prima pueden tener el mismo índice de yodo pero distintas tendencias a la oxidación. Por el contrario, la norma europea y la ley española lo limitan según la Tabla 2.16. Esta limitación está siendo objeto de mucha discusión en la Unión Europea. El límite máximo actual de 120 en Europa impediría la comercialización de biodiesel procedente de aceite de girasol, cultivo muy extendido en países del área mediterránea, y de aceite de soja, cuyo cultivo puede ampliarse en estos países en los próximos años [158]. Además, se limitaría las importaciones de biodiesel procedente de otros países. En España se permite actualmente un índice de yodo de hasta 140, lo que en la práctica permite la elaboración de biodiesel procedente de aceites muy insaturados, como el girasol y la soja, para consumo nacional. De hecho, soja (junto con palma) es el aceite importado en mayor medida para la elaboración de biodiesel en España.

Tabla 2.16. Limitación del índice de yodo en las normativas de biodiesel.

	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)	Real Decreto 61/2006 (España)
Índice de yodo	sin incluir	120 max.	140 max.

La oxidabilidad, recogida en [122] y definida en la ecuación (2.37), no es más que una suma ponderada de los porcentajes de éster oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3), donde los pesos han sido elegidos para reflejar la mayor tendencia a la oxidación de los ésteres linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3) respecto a la del oleico (C18:1). Muy similar a la anterior pero más completa por tener en cuenta todos los ésteres monoinsaturados (no sólo el éster oleico) es la sensibilidad oxidativa, definida según la ecuación (2.38) [159].

$$ox = 0.02y_{C18:1} + y_{C18:2} + 2y_{C18:3} \quad (2.37)$$

$$SO = \sum_{i=1}^n y_{Ci:1} + 45y_{C18:2} + 100y_{C18:3} \quad (2.38)$$

donde $y_{Ci:1}$ es la fracción másica del i-ésimo componente monoinsaturado del biodiesel.

De manera similar, Knothe propone en [124][133] que si se toma como referencia la velocidad de oxidación del éster oleico (C18:1), entonces la del éster linolénico (C18:2) es 41 veces mayor y la del éster linolénico (C18:3) 98 veces mayor.

La oxidabilidad y la sensibilidad oxidativa, al igual que *APE* y *BAPE*, recogen el importante efecto de las posiciones alílicas y bis-alílicas. McCormick *et al.* [42] obtienen una relación lineal entre la oxidabilidad de varias muestras de biodiesel de aceite usado y grasa animal, y sus periodos de inducción en el ensayo Rancimat.

2.10.4.3. Medida de productos primarios de la oxidación.

Knothe [133] no hace distinción entre medida de productos primarios y secundarios, y denomina conjuntamente a ambas como índices de calidad. El valor de estos índices depende del proceso de producción del biodiesel, de la presencia de compuestos no grasos y de las reacciones que tienen lugar en el combustible.

Estos productos primarios son dienos conjugados e hidroperóxidos (apartado 2.10.3). Aunque los dienos conjugados pueden ser medidos mediante absorción ultravioleta [122][126], su determinación no es habitual en bibliografía. Por el contrario, los hidroperóxidos han sido muy estudiados, si bien la cantidad de peróxidos presentes en el biodiesel no está limitada en norma. Su medida es muy habitual en bibliografía a través del denominado índice de peróxidos (meqv/kg). Estos compuestos no son deseables debido a que su formación está ligada a la oxidación del biodiesel, pero no obstante algunos autores [2][105] han encontrado que los hidroperóxidos incrementan el número de cetano. Van Gerpen *et al.* [105] oxidaron dos muestras de biodiesel con índices de peróxidos iniciales de 0 y 6 meq O_2 /kg hasta alcanzar valores de 82 y 81 meq O_2 /kg, respectivamente. El número de cetano aumentó un 18.4 y 14.2%, respectivamente. El biodiesel oxidado empleado por Monyem *et al.* [26][90] tiene un número de cetano muy elevado (72.7 frente a 51.1 del biodiesel sin oxidar), pero no se menciona si esta diferencia se debe al mayor contenido en peróxidos.

Por el contrario, el menor poder calorífico del biodiesel oxidado sí se justifica en estos trabajos por la presencia de peróxidos. Por otra parte, varios autores [2][105][123][136][141] informan que los hidroperóxidos formados durante la oxidación del biodiesel atacan los elastómeros, y por tanto estos materiales deberían ser evitados en partes del vehículo que estén en contacto con el combustible.

Muchos autores recogen medidas del índice de peróxidos durante el proceso de oxidación [30][122][123][132][133][135][137]. Estos trabajos ya han sido comentados en el apartado 2.10.3, por lo que no se les prestará aquí más atención.

2.10.4.4. Medida de productos secundarios de la oxidación.

El índice de anisidina no es el único parámetro de medida de aldehídos presentes en aceites y ésteres, pero sí es el más fiable [122]. No obstante, la cantidad de aldehídos presente en el biodiesel no ha sido limitada en norma europea ni americana.

Los cantidad de ácidos totales, cuya determinación se realiza mediante valoración ácido-base empleando hidróxido de potasio, se expresa mediante el índice de

acidez (mg KOH/g muestra). Leung *et al.* [150] miden el índice de acidez durante el almacenamiento del biodiesel a varias temperaturas, y obtienen que transcurrido un tiempo inicial se incrementa a velocidad constante en el tiempo, por lo que podría ser utilizado para monitorizar el proceso de oxidación. El índice de acidez está limitado en norma, según Tabla 2.15.

Los polímeros presentes en el combustible se pueden detectar mediante HPLC y un detector de índice de refracción, ya que el índice de refracción de estos compuestos es mayor que el de los ésteres [122]. Aunque los polímeros, como tales, no están limitados en norma europea, sí lo están otros compuestos cuyos efectos son similares [105]: incremento de la viscosidad y formación de depósitos en la cámara de combustión. Éste es el caso de los mono, di y triglicéridos, Tabla 2.17, y de la glicerina, Tabla 2.18. Estos compuestos tienen también influencia sobre las propiedades de flujo en frío del biodiesel, que se discute en el apartado 2.9.

Tabla 2.17. Contenido en mono, di y triglicéridos permitido por las normas de calidad de biodiesel.

Propiedad	Unidades	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	n.i.	0.8 max.
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	n.i.	0.2 max.
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	n.i.	0.2 max.

Tabla 2.18. Contenido en glicerina permitido por las normas de calidad de biodiesel.

Propiedad	Unidades	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)
Glicerina libre	% (m/m)	0.02 max.	0.02 max.
Glicerina total	% (m/m)	0.240 max.	0.25 max.

Algunos autores [123] han encontrado que al mezclar biodiesel con diesel disminuye la velocidad de oxidación, entendida como formación de peróxidos y ácidos y crecimiento de la viscosidad. Sin embargo, en estas mezclas de diesel y biodiesel se forma más cantidad de polímeros insolubles que en diesel o en biodiesel puro ([141][160], otros recogidos en [122]). En [141] se detecta esta sinergia negativa, y se justifica diciendo que el biodiesel actúa como un oxidante del diesel. Para Waynick [122] este hecho se debe a la alta polaridad del biodiesel en comparación con el diesel. Los polímeros formados en el biodiesel tienden según [122] a quedar en disolución, pero al mezclar con diesel convencional, mucho menos polar, los polímeros precipitan. La baja solubilidad de los nuevos combustibles diesel de bajo contenido en azufre puede agravar este problema [122]. Lo mismo opinan Bondioli *et al.* [161], para quienes los polímeros formados en el biodiesel permanecen disueltos debido a la alta polaridad del biodiesel oxidado, pero son insolubles al mezclar éste con diesel convencional.

Finalmente, Waynick [122] (aunque procedente de otros autores) recoge un índice para tener en cuenta conjuntamente productos primarios y secundarios de la oxidación. Tal índice se conoce como *TOTOX*, y se calcula según la ecuación (2.39).

$$TOTOX = 2PV + IA \quad (2.39)$$

donde:

PV: índice de peróxidos.

IA: índice de acidez.

2.10.4.5. Medida de propiedades físicas.

La viscosidad es la propiedad física más empleada en bibliografía al caracterizar el proceso de oxidación, debido a que la formación de polímeros implica un aumento de esta propiedad [122][124][133][161]. En la Tabla 2.5 se muestran los límites impuestos por las normas de calidad de diesel y biodiesel para la viscosidad cinemática.

En [123][148] y otros estudios recogidos en [122] se encuentra una fuerte interrelación entre la viscosidad y el índice de acidez, lo cual sugiere que las reacciones de formación de ácidos y de polímeros están acopladas [123]. En concreto, Canakci *et al.* [148] encontraron que aunque el índice de peróxidos crecía hasta alcanzar un límite asintótico, acidez y viscosidad continuaban su incremento de forma continua durante la oxidación. Fröhlich [132] encontró idéntico comportamiento entre la viscosidad y la reducción del contenido en ésteres. Comprobó por cromatografía que al oxidarse el biodiesel aparecen picos correspondientes a compuestos de alto peso molecular (y también alta viscosidad) cuyo área corresponde aproximadamente con la disminución de área de los picos correspondientes a ésteres insaturados. También Villajos [61] encontró aumentos en la viscosidad del biodiesel al avanzar el proceso de oxidación.

Otras propiedades físicas relacionadas con el proceso de oxidación son el índice de refracción, según se discute en el apartado 2.10.4.4, y la constante dieléctrica, ya que los productos de la oxidación son más polares que el aceite o éster de partida ([122], procedente de otros autores). Ninguna de estas dos propiedades está limitada en las normas de calidad del biodiesel, y su medida no es habitual en bibliografía.

2.10.4.6. Métodos de medida de la resistencia a la oxidación.

El ensayo Rancimat, cuyos orígenes se encuentran en la industria de los aceites y grasas de alimentación [125], es el más ampliamente utilizado para establecer la resistencia a la oxidación del biodiesel [122][124][126][132][133][135], si bien también se encuentra en bibliografía bajo el nombre de OSI (*'oxidation stability index'* según Waynick [122], *'oil stability index'* según Knothe *et al.* [124]). Este ensayo consiste en pasar de forma continua un caudal de aire a través de la muestra que se desea analizar, la cual se encuentra a una temperatura determinada. El caudal de salida se conduce hacia una celda con agua destilada, monitorizándose su conductividad. El resultado de este ensayo es el periodo de inducción, en horas, que es el tiempo transcurrido desde el inicio del ensayo hasta que se produce un incremento brusco de la conductividad debido a los ácidos volátiles formados durante la oxidación de la muestra [61][122][124][126].

En una parte del proyecto BIOSTAB [126] y en un artículo [162] derivado del mismo se estudió, en ocho muestras de biodiesel de distintos orígenes, cuatro destilados y cuatro sin destilar, la relación entre el periodo de inducción del ensayo Rancimat a 110 °C y la evolución de distintos parámetros a lo largo del mismo, a saber, índice de peróxidos, índice de acidez, índice de anisidina, dienos conjugados, polímeros, contenido total en ésteres y contenido en éster linolénico. El periodo de inducción del Rancimat correlacionó bien con los correspondientes a esas especies ($0.963 < R^2 < 0.999$).

Prankl *et al.* [125] almacenaron muestras de biodiesel en distintas condiciones de luz y temperatura. Cada semana realizaron un ensayo Rancimat a cada muestra, además de medidas de índice de acidez y viscosidad. Observaron que el periodo de inducción del Rancimat, decreciente con el tiempo, correlacionaba bien con la acidez, e incluso mejor con la viscosidad. El periodo de inducción disminuía rápidamente las 15 primeras semanas, pero luego lo hacía a menor velocidad.

Knothe *et al.* [124] realizaron el ensayo Rancimat a varias mezclas sintéticas de ésteres metílicos puros, a 70 y 90 °C (consideran que 110 °C no es representativo de las condiciones reales a las que se ve sometido el biodiesel), y comprobaron que el periodo de inducción del ensayo a 90 °C correlacionaba linealmente con el parámetro *BAPE* de las mezclas según la ecuación (2.40). Estos autores también establecen unas puntualizaciones que deben ser consideradas si se comparan entre sí resultados de distintos ensayos:

- Si la masa de muestra es constante en todos los ensayos realizados, la concentración másica de dobles enlaces disminuye al aumentar el peso molecular de la muestra, y por ello el periodo de inducción del ensayo aumenta con el peso molecular. Los autores comprobaron que el periodo de inducción de éster erúico (C22:1) era mayor que el del gadoleico (C20:1), que a su vez era mayor que el del oleico (C18:1).
- Lógicamente, cuanto mayor es la masa de muestra empleada en el ensayo, mayor es la cantidad de dobles enlaces presente y menor el periodo de inducción.
- Si la viscosidad de las muestras es muy elevada, se dificulta la penetración del aire en la muestra y la transferencia másica de los productos de la oxidación hacia la corriente de aire que llega a la celda de agua. Esto se traduce en un aumento del periodo de inducción.

$$IP = 3.91 - 0.045BAPE \quad (2.40)$$

donde:

IP: periodo de inducción Rancimat (h).

BAPE: ‘bis-allylic position equivalents’.

McCormick *et al.* [42] realizaron el ensayo Rancimat a varias mezclas de 20% (v/v) de biodiesel en diesel convencional, obteniendo periodos de inducción muy pequeños. Lo justificaron por el largo periodo de tiempo que pasó desde la preparación del biodiesel puro hasta que se realizó la mezcla y el posterior ensayo.

Villajos [61] utilizó el ensayo Rancimat para evaluar la influencia del tipo y concentración de aditivos en la estabilidad a la oxidación de dos muestras de biodiesel. Sus resultados serán comentados en el apartado 2.10.5. Wyatt *et al.* [163] ensayó un biodiesel de soja y tres biodiesel procedentes de grasas animales (más saturados que los procedentes de aceites vegetales) con el Rancimat. Obtuvo, en general, mayores periodos de inducción con los de grasas animales.

Westbrook [145] evaluó siete métodos para medir estabilidad a la oxidación, todos ellos candidatos para ser incluidos en una futura norma americana relativa a estabilidad. El ensayo Rancimat fue uno de los dos métodos finalmente seleccionados por su facilidad de uso, aplicabilidad al biodiesel y capacidad para diferenciar efectos aditivos (mezclas diesel-biodiesel, presencia de antioxidantes).

La norma europea de biodiesel establece un límite mínimo (ver Tabla 2.19) para el periodo de inducción Rancimat, realizado a 110 °C. Aunque no existe unanimidad en la temperatura utilizada en bibliografía, algunos estudios recogidos en [122] afirman que el logaritmo del periodo de inducción Rancimat es una función lineal de la temperatura, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que la velocidad de oxidación, como de toda reacción química, depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius [61]. Prankl *et al.* [125] enviaron 3 muestras de biodiesel de colza a 9 laboratorios diferentes para la realización del ensayo Rancimat a 110 y 120 °C. Encontraron que la repetitividad y reproducibilidad de los resultados era mayor a 110 °C.

Tabla 2.19. Estabilidad a la oxidación requerida en las normas de calidad del biodiesel.

	Unidades	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)
Estabilidad a la oxidación (ensayo Rancimat)	horas	s.i.	6 min.

El límite de 6 horas para el ensayo Rancimat impuesto por la norma europeo de calidad del biodiesel es para algunos autores demasiado severo. Westbrook [145] piensa que si este ensayo es incluido en la ASTM D6751 americana, el límite será menor, quizá de 4 horas. Apunta a la falta de problemas recogidos en bibliografía debido al uso de biodiesel inestable para defender este límite. Esta opinión contrasta con la que ha surgido en los últimos años en Europa, que aboga por hacer aún más severo el test Rancimat elevando el periodo de inducción mínimo a 8 horas. Ullmann *et al.* [164] presentan resultados del ensayo Rancimat realizado a muestras de combustibles diesel con diferentes contenidos en azufre. Aunque siempre superior a 6 horas, el periodo de inducción disminuyó al reducir el contenido de azufre. Los autores señalan que este comportamiento puede provocar que mezclas de biodiesel con diesel de bajo contenido en azufre tengan un periodo de inducción relativamente corto.

Otros métodos que aparecen en bibliografía son el método AOM (*‘Active Oxygen Method’*), el ASTM D4625, el PDSC (*‘pressurized differential scanning calorimetry’*) y el ASTM D525. El método AOM consiste en llevar una cantidad de muestra hasta una temperatura predeterminada y burbujear aire u oxígeno. El resultado de este ensayo es el tiempo que transcurre hasta alcanzar un determinado índice de peróxidos, o hasta que este parámetro sufre un incremento brusco [122]. Waynick [122] considera que este método es menos representativo del proceso de oxidación que el OSI/Rancimat, al dar como resultado final el tiempo transcurrido hasta la formación sólo de productos primarios.

El método AOM deriva de uno anterior, el ASTM D2274, utilizado en la industria petrolífera y basado en la medida de compuestos insolubles formados tras la oxidación acelerada de la muestra. Monyem *et al.* [123] probaron el método ASTM D2274 con biodiesel, y concluyeron que no es aplicable al no obtener sedimento alguno, incluso en muestras muy oxidadas. McCormick *et al.* [42] aplicaron el Rancimat y el ASTM D2274 a varias muestras de biodiesel. Encontraron que el residuo insoluble de los biodiesel fue extremadamente bajo (típicamente 5 mg/100 ml muestra), y que los resultados de ambos ensayos no fueron comparables, dándose casos de bajo periodo de inducción y también bajo residuo insoluble. Miyata *et al.* [165] realizaron el ensayo Rancimat y el ASTM D2274 a varias muestras de biodiesel con distintos orígenes, y no encontraron relación alguna entre los resultados de ambos ensayos. Sin embargo, Westbrook [145] propone un método ASTM D2274 modificado especialmente para el biodiesel y completado con medidas de viscosidad y acidez. La modificación consiste en la utilización de isooctano (u otro disolvente no polar) para recoger todos los insolubles formados durante el ensayo, y el empleo de filtros de fibra de vidrio porque los de celulosa son incompatibles con el biodiesel.

Un método con condiciones menos exigentes que los anteriores es el ASTM D4625, donde una muestra es almacenada a 43 °C durante un largo periodo de tiempo, normalmente 24 semanas, mientras se realiza un seguimiento de propiedades y parámetros como la viscosidad, contenido en éster, índice de acidez, etc. Westbrook [145] opina que éste es un buen método para evaluar la estabilidad al almacenamiento, pero debido al excesivo tiempo necesario para el ensayo su inclusión en norma de calidad del biodiesel es inviable. Está ampliamente aceptado que una semana a 43 °C es

equivalente a cuatro semanas a 15 °C expuesto al aire ambiente. Bondioli *et al.* [161] realizaron el ensayo ASTM D4625 a ocho muestras de biodiesel, y encontraron que a lo largo del mismo se producía un aumento de la viscosidad, acidez e índice de peróxidos, y un descenso del contenido en ésteres totales y en éster linolénico (C18:3). Los autores concluyeron que este método simula bien los cambios que tienen lugar en el biodiesel durante su almacenamiento, pero no es adecuado para evaluar la estabilidad al almacenamiento debido a su larga duración.

El método PDSC puede ser utilizado tanto de forma isoterma como no isoterma [122]. Cuando se utiliza de forma isoterma, el resultado es el tiempo de inducción, tiempo que tardan en producirse las reacciones exotérmicas de la oxidación. Cuando se hace de manera no isotérmica, el resultado es habitualmente la temperatura a la que se alcanza el pico exotérmico. En algunos artículos (recogidos en [136]) se encuentra buena relación entre los resultados del PDSC y los del Rancimat, con la ventaja de que el primero es más rápido. Dunn [136] emplea este método, en su variante no isoterma, para evaluar la eficacia de distintos antioxidantes, ver apartado 2.10.5. Otros autores, recogidos en [136], emplean DSC convencional y PDSC para estudiar la oxidación de productos petrolíferos, lubricantes sintéticos y biodegradables, aceites de aviación y polímeros.

El método ASTM D525 se emplea habitualmente para medir la estabilidad de las gasolinas. Puede consultarse en [165] su fundamento. Este método fue empleado por Miyata *et al.* [165] para el biodiesel, y los autores concluyeron que sus resultados correlacionaron bien con los del Rancimat. No obstante, esta conclusión está basada en el valor obtenido para el coeficiente de determinación R^2 , que fue de 0.9702. Pero este valor se debe a dos muestras que tuvieron una muy alta estabilidad. Si dichas muestras se eliminan del ajuste realizado, en nuevo valor de R^2 no es tan bueno.

2.10.5. Antioxidantes.

Muchos trabajos ponen de manifiesto la necesidad de añadir antioxidantes al biodiesel para cumplir el límite impuesto por la norma europea en el ensayo Rancimat [126][132][135][136]. Más aún, el proyecto BIOSLAB [126] recalca la necesidad de asegurar el cumplimiento de la norma durante el almacenamiento, distribución y consumo del biodiesel, opinión que es compartida por otros autores [41][135][140].

Los antioxidantes pueden ser clasificados según sea su origen y su mecanismo de actuación. Según su origen, existen antioxidantes naturales (tocoferoles) y sintéticos [122][126][136][137]. Por su mecanismo de actuación, hay dos tipos de antioxidantes [122]: los denominados “de descomposición de hidroperóxidos”, muy poco utilizados y recogidos en bibliografía, y los más comunes “de ruptura de cadena”.

Los antioxidantes de descomposición de hidroperóxidos reaccionan con los hidroperóxidos formados en las primeras etapas de la oxidación para formar alcoholes y formas oxidadas estables. Así evitan que el proceso de oxidación continúe avanzando. Un ejemplo de este tipo de antioxidante es el ditiofosfato de cinc, utilizado en lubricantes industriales [122].

Los antioxidantes más empleados en grasas, aceites y ésteres son los de ruptura de cadena. Éstos pueden tener un grupo fenol o un grupo amino, si bien los más habituales en bibliografía son los que cuentan con un grupo fenol. Los antioxidantes de ruptura de cadena actúan según la Figura 2.26: pierden fácilmente un átomo de hidrógeno que se une a los radicales peróxido formados durante la oxidación del biodiesel, evitando así el avance de la reacción en cadena (ver Figura 2.23)

[122][123][135]. Es decir, los antioxidantes actúan alargando el periodo de inducción de la oxidación, pero una vez consumido el antioxidante, la oxidación continúa [105][132][135][137].

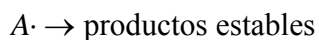
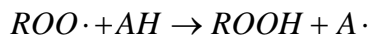
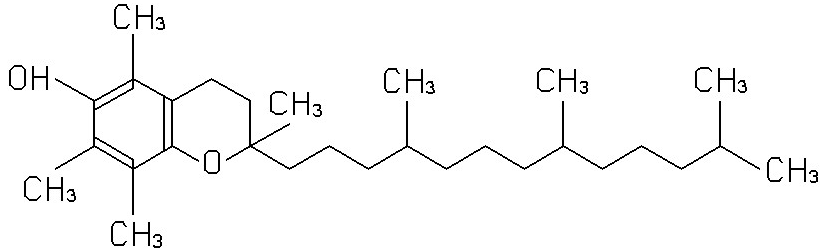
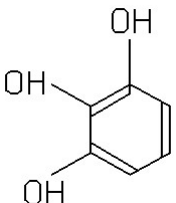
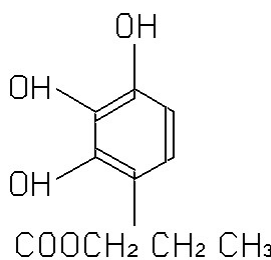
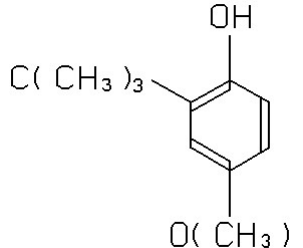
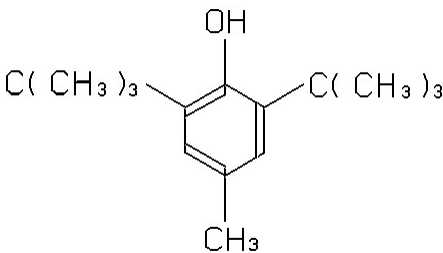
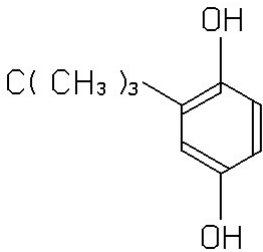
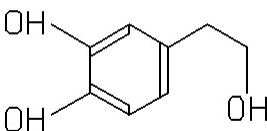
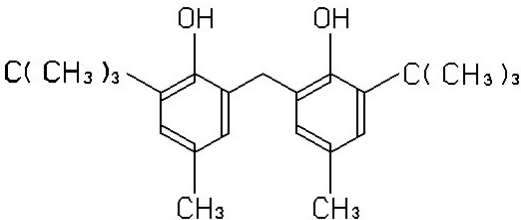


Figura 2.26. Mecanismo de actuación de los antioxidantes de ruptura de cadena.

La Tabla 2.20 recoge el nombre, la abreviatura y la estructura de los principales antioxidantes empleados con el biodiesel. Como se observa, todos ellos son de tipo fenólico. Los antioxidantes disponibles comercialmente están compuestos, en mayor o menor medida, por los presentados en la Tabla 2.20, como el Baynox (compuesto por BHT diluido al 20%, desarrollado especialmente para biodiesel de colza), el Baynox-Plus (compuesto por 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercbutilfenol), desarrollado especialmente para biodiesel de soja), el Guard 1220 FAME (de la empresa Quimialmel, composición desconocida) o el IRGASTAB BD100 (de la empresa CIBA, composición desconocida a base de fenoles).

Tabla 2.20. Nombre y estructura de los principales antioxidantes empleados con biodiesel.

α -tocoferol	
1,2,3-trihidroxibenceno (Pyrogallol)	
propil-3,4,5-trihidroxibenzoato (Propyl Gallate)	
2-t-butil-4-metoxifenol (BHA)	

Butil-hidroxitolueno (BHT)	
terc-butil-hidroquinona (TBHQ)	
hidroxitirosol	
2,2-Metilen-bis-(4 metil-6-terbutilfenol)	

Para pequeñas concentraciones de antioxidante, existe una gran mejora de la estabilidad a la oxidación, pero para mayores concentraciones no existe beneficio adicional, o incluso podría haber una disminución de la estabilidad [122][126][136][137]. Dependiendo de la naturaleza del antioxidante, altas concentraciones pueden ser incompatibles con diesel o biodiesel [136]. Existe, pues, un óptimo que depende del tipo de antioxidante, pero también de la materia prima empleada. Schober *et al.* [166] probaron varios antioxidantes comerciales y varios biodiesel procedentes de distintas materias primas. El antioxidante Baynox fue el más efectivo en el biodiesel de colza, TBHQ en el biodiesel, sin destilar, de aceite usado, Vulkanox BKF en el biodiesel destilado de aceite usado, y finalmente IONOX 220 en el biodiesel procedente de grasas animales.

Toda la bibliografía consultada [122][125][126][136][137][139] recoge que los antioxidantes sintéticos son mucho más efectivos que los naturales. Sólo Miyata *et al.* [165] obtuvieron mejores resultados con sesamol, un antioxidante presente de forma natural en el aceite de sésamo, que con BHT. Sin embargo, para evaluar ambos antioxidantes estos autores emplearon el método ASTM D525, que, según lo dicho en el apartado 2.10.4.6, no es el más conveniente.

De entre los naturales, los tocoferoles son los más tratados en bibliografía. Existen cuatro isómeros del tocoferol (γ , β , δ y α), y todos ellos se muestran menos efectivos que los sintéticos [126]. Además, el isómero más utilizado del tocoferol, el α -tocoferol, es el menos efectivo ([137], y otros autores recogidos en [122]). Algunos

artículos revisados por Waynick [122] justifican este hecho al afirmar que los productos de la reacción del γ -tocoferol con los radicales peróxidos son aún antioxidantes, mientras que los del α -tocoferol no lo son.

Fröhlich [137] probó varios tocoferoles en biodiesel de distintos orígenes. De nuevo el α -tocoferol fue el menos efectivo. Concluyó que la eficacia de los tocoferoles depende de la materia prima empleada en la elaboración del biodiesel. Éstas pueden ordenarse, de mayor a menor eficacia, de la siguiente manera: grasa animal, aceite usado, colza y girasol.

Dunn [136] utiliza el método PSDC, no isoterma, para establecer la eficacia relativa del α -tocoferol y de cuatro antioxidantes sintéticos en el éster metílico de soja. Como resultado del ensayo no utiliza la temperatura de pico exotérmico, sino la temperatura a la cual el flujo de calor sufre un brusco incremento. Todos los antioxidantes fueron efectivos a 2000 ppm, y los sintéticos mucho más que el α -tocoferol. Entre los sintéticos, PrG y BHA fueron casi igualmente efectivos (PrG ligeramente más), y ambos más efectivos que TBHQ. La eficacia relativa del BHT dependía de las condiciones de ensayo. Todos los antioxidantes ensayados por Dunn [136] mostraron un comportamiento asintótico con su concentración; se mostraron muy efectivos hasta 2000 ppm, pero el beneficio adicional en el rango 2000-5000 ppm fue escaso. En concreto, la eficacia del α -tocoferol en concentraciones de 2000 y 5000 ppm fue la misma.

Westbrook [145] prueba 200 ppm de BHT y TBHQ en éster metílico de soja, encontrando que la formación de insolubles en el ensayo ASTM D2274 modificado, el incremento de acidez y el de viscosidad fue menor en el caso del TBHQ. Liang *et al.* [139] probaron dos antioxidantes sintéticos y uno natural con éster metílico de palma. Los antioxidantes sintéticos fueron más efectivos que el natural. De entre los sintéticos, el TBHQ se mostró más efectivo que el BHT. La causa según estos autores es que el TBHQ tiene dos grupos hidroxilo, que una vez perdidos dejan dos posiciones en las que estabilizar dos radicales peróxido.

Varios artículos recogidos en [122] y [136] obtienen conclusiones muy similares sobre la estabilidad relativa de los antioxidantes. Sólo existe discrepancia sobre el TBHQ: mientras algunos autores encuentran que su eficacia es superior al resto, otros encuentran que no es tan eficaz como PrG, PY y/o BHA. Dunn [136] apunta que el TBHQ pierde eficacia una vez se ha envejecido, y tal vez ésta sea la causa de las discrepancias existentes en bibliografía.

En un estudio del proyecto BIOSLAB [126] probaron varios antioxidantes. Se destaca en sus conclusiones que los sintéticos fueron mucho más efectivos que los naturales, y que la dosis necesaria de cada uno de ellos depende fuertemente del origen del biodiesel y de la tecnología de producción (destilado o no destilado). De forma general, PrG y PY se comportaron mejor que TBHQ. Villajos [61] evaluó varios antioxidantes sobre una muestra de biodiesel procedente de soja y palma, y también obtuvo que PrG y PY fueron más efectivos que el resto, TBHQ, BHA y BHT. PrG resultó más efectivo a altas concentraciones, mientras que a bajas concentraciones lo fue PY.

Ingendoh *et al.* [135], de la empresa Lanxess S.A., probaron el antioxidante comercial Baynox, de estructura similar al α -tocoferol, en un biodiesel de colza. A la vista de sus resultados, el contenido en antioxidante correlaciona bien con el periodo de inducción del Rancimat, siendo necesaria una concentración de 1000 ppm para asegurar

un periodo de inducción de 9 horas. Aunque no ofrecen datos, estos autores afirman que el antioxidante mencionado fue también eficaz con biodiesel procedente de aceite usado y grasa animal. Esta misma empresa ofrece comercialmente un antioxidante para biodiesel procedente de aceite de soja, conocido como Baynox-Plus. Villajos [61] también probó este antioxidante comercial en dos muestras de biodiesel procedentes de girasol y de soja-palma, y obtuvo que el periodo de inducción del Rancimat era creciente con la concentración de aditivo. Sin embargo, el periodo de inducción del Rancimat siempre fue inferior a 6h, incluso con una concentración de aditivo del 2%.

Westbrook [145] prueba además de BHT y TBHQ, varios antioxidantes tradicionalmente usados con productos derivados del petróleo. Algunos de ellos resultaron incluso más efectivos que el TBHQ y BHT.

Dunn [136] también estudió la compatibilidad física de los antioxidantes en mezclas de diesel y biodiesel de soja. El α -tocoferol mostró muy buena compatibilidad en todas las concentraciones y mezclas ensayadas (hasta 2500 ppm y mezclas desde 10 hasta 50% (v/v) de biodiesel). El BHA también mostró buena compatibilidad, y no formó sólidos incluso en concentración de 10000 ppm en una mezcla 20% (v/v) biodiesel. El antioxidante menos compatible fue el BHT, que en concentraciones de 2000 y 3000 ppm formó sólidos y dio a las mezclas un aspecto turbio, brumoso. PrG fue compatible a 1000 ppm, pero no a 3000 ppm para ninguna mezcla diesel-biodiesel. Por otra parte, Ingendoh *et al.* [135] afirman que la compatibilidad de su antioxidante comercial con el biodiesel es alta al tener la misma densidad y viscosidad.

Más confuso es el efecto de los carotenoides, responsables del color del aceite. Fröhlich en uno de sus trabajos [132] encontró que los carotenos no retardan por sí solos la oxidación, pero conjuntamente con el tocoferol tienen un efecto sinérgico muy positivo. Esta afirmación es compartida por Henry *et al.* (recogido en [137]). Sin embargo, este mismo autor pero en otro trabajo (Fröhlich [137], incluido como un estudio del proyecto BIOSTAB [126]) prueba varios carotenoides (axtasanthin, ácido retinoico y β -caroteno) y no encontró efecto alguno en la estabilidad, pero sí un carotenoide que no logró identificar, y que modificó el comportamiento del índice de peróxidos y de la viscosidad.

2.10.6. Consecuencias de la pérdida de estabilidad del biodiesel sobre la operación del motor.

El principal inconveniente que la utilización de un biodiesel oxidado puede tener en el motor es la formación de depósitos en inyectores, bomba de inyección e interior del cilindro [1][2][90][122]. La pureza del biodiesel empleado en ensayos de duración es importante, tal y como comentan Graboski *et al.* [2]. Según estos autores, el contenido de glicéridos sin reaccionar (mono, di y triglicéridos) y la presencia de ácidos grasos libres, metanol y glicerina juegan un papel importante de cara al desgaste, corrosión y carbonización. También la glicerina presente en el biodiesel tiene gran tendencia a formar depósitos [34][52][122]. Glicerina libre y glicerina total están limitadas en la norma europea de biodiesel, ver Tabla 2.18.

Algunos autores (recogidos en [122]) han tratado de estudiar la tendencia a formar depósitos del diesel convencional y biodiesel mediante el ensayo JFTOT y no en motor o vehículo. El ensayo JFTOT (*'Jet Fuel Thermal Oxidation Tester'*) consiste en pasar 600 ml de combustible a lo largo de una superficie metálica que se encuentra a 260 °C. Los depósitos formados en la superficie son evaluados de forma visual (o con alguna otra técnica) y se clasifica en una escala del 1 (pocos depósitos) al 4 (muchos depósitos). En algunos estudios de este tipo el biodiesel tuvo mejor comportamiento que

el diesel. En otros ocurrió al contrario. Además de la falta de coherencia, no parece que este ensayo pueda sustituir a las pruebas directas en motor.

Varios autores han evaluado el impacto de biodiesel sobre el sistema de inyección, y especialmente sobre los inyectores. En el proyecto BIOSTAB [126] se ensayaron tres ésteres metílicos de colza con alta, media y baja estabilidad, medida ésta a través del periodo de inducción Rancimat. Al analizar los inyectores no se encontraron problemas con los biodiesel de alta y media estabilidad, y algunos depósitos grasos con el de baja estabilidad. En pruebas en carretera, no se encontraron diferencias significativas en los inyectores al variar la estabilidad del biodiesel [126]. Quigley *et al.* [167] encontraron que el biodiesel y sus mezclas mantienen más limpios los inyectores que el diesel convencional. En concreto, el biodiesel puro mantuvo los inyectores un 13% más limpios que con gasóleo. Estos resultados no sorprenden si se tiene en cuenta que el deterioro del sistema de inyección se relaciona con la estabilidad térmica más que con la estabilidad oxidativa (apartado 2.10.2), y que la estabilidad térmica del biodiesel es elevada.

Zhang *et al.* [168] no detectó depósitos en los inyectores con diesel ni con éster metílico de soja, pero sí con éster isopropílico. Estos depósitos pueden deberse al extremadamente alto contenido en monoglicéridos de este combustible (5.2% en base molar). El contenido en mono, di y triglicéridos está limitado en norma según Tabla 2.17. Terry [169] ensayó mezclas al 5 y 20% de biodiesel de colza y soja en diesel convencional, y no encontró depósitos ni evidencias de un mal funcionamiento en la bomba de inyección ni en los inyectores.

Waynick [122] recoge varios artículos en los que se comparan los depósitos formados por diesel y biodiesel. A la vista de los resultados, ninguna conclusión puede ser establecida. Algunos autores no encuentran diferencias significativas entre diesel y biodiesel. Otros encuentran depósitos cuando el motor opera con mezclas diesel-biodiesel (no prueban biodiesel puro), pero los mismos autores consideran improbable que el biodiesel sea la causa.

Reece *et al.* [170] recogen en su artículo dos estudios realizados por otros autores, Pischinger *et al.* y Shafer. Pischinger *et al.* realizaron una prueba de durabilidad con biodiesel de soja mediante un test muy exigente diseñado por Volkswagen cuya duración total era de 1418 horas. El 70% del tiempo se ensayaba en condiciones de potencia máxima, y el 20% en condiciones de par máximo. Al examinar el desgaste de los cojinetes, segmentos, pistones y válvulas, encontraron que se cumplían las especificaciones impuestas por Volkswagen. Por su parte, Shafer realizó pruebas con biodiesel de soja, colza y palma, en flotas de camiones y autobuses y en motores industriales. Sólo encontró depósitos en los inyectores cuando el contenido en glicerina del biodiesel era demasiado alto.

Agarwal *et al.* [93] realizaron ensayos con biodiesel, y concluyeron que el biodiesel no tiene efecto perjudicial en el desgaste de partes móviles del motor. En sus ensayos con biodiesel no aparece ninguno de los problemas asociados al uso de aceite como combustible (obstrucción de inyectores, fallo en la bomba, formación de depósitos en cámara o dilución del lubricante). Por su parte, Ullmann *et al.* [164] recogen que los jabones formados en el biodiesel a partir de metales alcalinos y alcalinotérreos pueden acumularse en los inyectores causando problemas de operación en el motor. Según estos autores, concentraciones de sodio por debajo del límite de detección de los equipos de medida (< 0.1 mg/kg) pueden formar jabones insolubles, si bien no ofrecen resultados en su informe [164] que demuestren esta afirmación. Vidal

[171] señala que estos metales catalizan las reacciones de polimerización en el biodiesel. Los metales alcalinos y alcalinotérreos están limitados en la norma europea de calidad del biodiesel, pero no en la americana, según Tabla 2.21.

Tabla 2.21. Contenido del biodiesel en metales alcalinos y alcalinotérreos.

	Unidades	ASTM D6751 (EE.UU.)	EN 14214 (Europa)
Alcalinos Grupo I (Na+K)	mg/kg	s.i.	5 max.
Alcalinotérreos Grupo II (Ca+Mg)		s.i.	5 max.

Fraer *et al.* [172] operaron una flota de vehículos con combustible diesel y con una mezcla de diesel y biodiesel de soja al 20%. La flota se componía de cuatro furgonetas Ford del año 1993 (dos con diesel, dos con mezcla diesel-biodiesel) y cuatro tractores Mack de 1996 (también dos con diesel y dos con mezcla). Tras cuatro años de operación, desmontaron los motores y el desgaste producido en los motores y los costes de operación y mantenimiento durante los cuatro años. No hubo diferencias significativas entre los motores Ford que habían funcionado con diesel y los que lo habían hecho con mezcla diesel-biodiesel. Los tractores Mack que habían funcionado con mezcla diesel-biodiesel mostraron problemas de obstrucción de filtros y formación de depósitos en la cámara. Estos depósitos tuvieron un alto contenido de sodio, por lo que los autores concluyeron que su causa probable fue la utilización de biodiesel fuera de especificación para preparar la mezcla.

También Wu *et al.* [46] ensayaron mezclas de biodiesel al 20%. Estos autores eligieron tres biodiesel, dos ésteres etílicos de aceite usado y de grasa animal, y un éster isopropílico de grasa animal, además de un diesel convencional. Ensayaron un motor durante sólo cinco horas en un modo estacionario, pero al inspeccionar el interior del cilindro, el pistón y los inyectores encontraron menos depósitos carbonosos en el caso de las mezclas con biodiesel.

Çetinkaya *et al.* [173] compararon el desgaste de los inyectores con diesel y con biodiesel de aceite usado. Realizaron ensayos durante más de tres meses y 7500 km recorridos, y concluyeron que los inyectores presentaban depósitos carbonosos con biodiesel cuando la temperatura ambiente era baja (primera parte de sus ensayos). Los autores lo justificaron por el aumento de viscosidad del biodiesel a baja temperatura, que empeora los procesos de inyección y combustión.

Otra posible consecuencia de la operación de los motores con biodiesel es la dilución del aceite lubricante con el combustible, y su posterior polimerización e incremento de viscosidad [150][154][155]. Ullmann *et al.* [164] señalan que la baja volatilidad del biodiesel favorece su posible mezcla con el aceite lubricante. Prankl *et al.* [154] realizaron ensayos de duración en un motor monocilíndrico (250 horas, alta carga) con varios biodiesel muy insaturados. El aceite lubricante fue diluido al comienzo de los ensayos con un 10% del biodiesel correspondiente a cada uno. La viscosidad del aceite se elevó durante el ensayo, y su contenido en ésteres bajó del 10% inicial al 2% como consecuencia de una probable polimerización. No encontraron correlación entre este aumento de viscosidad y el índice de yodo de los biodiesel, por lo que concluyeron que dicho índice no influye en la dilución del lubricante, o al menos no lo hace hasta un valor de 140. Apenas encontraron depósitos al inspeccionar las distintas partes del motor, y los que hubo tampoco tuvieron relación con índice de yodo del combustible.

Para ampliar su trabajo, Prank *et al.* en otro artículo [155] utilizaron tres biodiesel, incluyendo uno cuyo índice de yodo fue 150. El contenido en éster metílico

linolénico (C18:3) de este biodiesel es del 37% (por tanto, fuera de la norma EN 14214), por lo que su parámetro *BAPE* es también muy elevado. En los ensayos en banco diluyeron el lubricante con biodiesel, y encontraron el mismo comportamiento que en [154], siendo el incremento de viscosidad mayor cuanto más alto era el índice de yodo. Pero en los ensayos en flota, donde el aceite no se diluyó previamente, su viscosidad no varió a lo largo de los mismos. No encontraron depósitos en los inyectores, pero sí en algunas zonas de los pistones. Aunque su cantidad aumentó con el índice de yodo, los autores concluyeron que la cantidad encontrada no es inusual, ni permite excluir combustibles biodiesel con alto índice de yodo.

Agarwal *et al.* [174] ampliaron el estudio mencionado con anterioridad (Agarwal *et al.* [93]) para medir la concentración de metales en el aceite lubricante. Realizaron ensayos de duración con un diesel puro y una mezcla de éste con 20% de biodiesel de lino en dos motores similares. Concluyeron que la obstrucción de inyectores y la formación de depósitos en la cabeza del pistón era significativamente menor con la mezcla de biodiesel. Además, la concentración de metales en el aceite fue, en promedio, un 30% menor con la mezcla de biodiesel, según los autores debido a la mayor capacidad lubricante de ésta. Finalmente, los autores emplearon un aparato de medida de desgaste (ver directamente [174] para mayor información) y concluyeron que la velocidad con la que éste se produce disminuía al aumentar el porcentaje de biodiesel de lino en el combustible.

Staat *et al.* [131] realizaron ensayos en flota durante tres años con éster metílico de colza puro y mezclado con diesel. No encontraron cambios sustanciales en la viscosidad o en el contenido en metales del aceite. Tinaut *et al.* [73] ensayaron diesel convencional y mezclas al 5, 10, 20, 50 y 100% de éster metílico de girasol, y no detectaron cambios importantes en el aceite lubricante para ninguno de los combustibles. Serdari *et al.* [79] ensayaron un vehículo diesel en una zona urbana con dos combustibles diesel (0.2 y 0.05% de azufre) y dos mezclas de ellos con un 10% de biodiesel de girasol. Realizaron análisis del aceite lubricante a intervalos regulares, y concluyeron que la concentración de Ag, Cu, Pb y Cr no se ve significativamente afectada por la adición de biodiesel, si bien dichas concentraciones eran muy pequeñas. La concentración de hierro fue mayor, y se vio ligeramente incrementada en el caso de las mezclas con biodiesel. En todo caso este incremento fue de sólo unas pocas partes por millón, por lo que los autores concluyeron que no se podía afirmar que el biodiesel afectara negativamente al motor. Más aún, Serdari *et al.* [79] señalaron que la causa podía estar en el diseño de los lubricantes, orientados en su mayoría al uso de combustible diesel convencional. Otros autores recogidos por Serdari *et al.* [79] encontraron ligeros incrementos en la concentración de hierro en el lubricante al usar biodiesel.

Schumacher *et al.* [175][176] realizaron ensayos de duración, en flota, y analizaron el aceite lubricante de los motores, que fueron alimentados con diesel convencional, con biodiesel de soja (100%) y con mezclas de ambos al 1 y 2%. En su informe concluyen que el biodiesel reduce el desgaste de algunos de los componentes del motor. Schmacher *et al.* [177][178] ampliaron su investigación e incluyeron varios motores y mezclas al 1, 2, 3, 20 y 50% de diesel convencional con ésteres metílico y etílico de colza y de soja, si bien no ensayaron toda la matriz. Del mismo modo que en el anterior informe [175] obtuvieron que el desgaste del motor no fue peor con biodiesel que con diesel, e incluso el biodiesel reducía el desgaste de algunas de las partes del motor. La materia prima del biodiesel no tuvo influencia significativa en dicho desgaste.

Mayor detenimiento merece el trabajo realizado por Peterson *et al.* [179], en el que además de analizar el aceite lubricante para detectar posibles problemas derivados del uso de biodiesel, también comprobaron periódicamente y al final de los ensayos el estado de algunas partes del motor y su posible pérdida de potencia. Éstas fueron sus conclusiones:

- Ensayaron en carretera tres vehículos equipados con un motor Cummins 5.9L, dos de ellos alimentados con diesel convencional, y uno con una mezcla de diesel y biodiesel de colza al 20%. En cada cambio de aceite, analizaron el estado del mismo concluyendo que éste no mostraba cambios inusuales en su composición en ninguno de los vehículos.
- Cada 16000-24000 km realizaron pruebas en banco con el vehículo que estaba siendo alimentado con la mezcla de biodiesel (los otros dos vehículos no pudieron ser ensayados en este banco). Estas pruebas revelaron que no hubo pérdida de potencia con el tiempo. La presión de apertura de los inyectores tampoco varió. Mediante un sistema de fibra óptica, inspeccionaron la cabeza del pistón, las paredes del cilindro y las válvulas, no encontrando depósitos o desgaste inusual.
- A los 164000 km se dio por concluido el trabajo, y el motor del vehículo alimentado con la mezcla de biodiesel fue enviado a la compañía fabricante para su inspección. El motor se encontraba en “buen estado, o incluso mejor de lo que cabría esperar si hubiese sido alimentado con diesel convencional”.

Finalmente, Tinaut *et al.* [23] realizaron ensayos de duración con mezclas de diesel convencional y biodiesel procedente de aceite de girasol. En un vehículo comercial equipado con un motor de 2.1 litros ensayaron una mezcla con 10% del anterior biodiesel, durante 80000 km, sin detectar problema alguno en el aceite lubricante, inyectores, filtros ni en la evolución temporal de la potencia, consumo de combustible, distancia recorrida, emisiones y ruido. Las mismas conclusiones fueron obtenidas al ensayar mezclas al 30% de biodiesel en cuatro autobuses equipados con motores de seis cilindros y aspiración natural, durante 33000 km.

En una línea de trabajo totalmente distinta, Monyem *et al.* [90][26] estudiaron el efecto de la oxidación del biodiesel en sus emisiones y propiedades como combustible. El biodiesel oxidado mostró un poder calorífico menor que el biodiesel sin oxidar (2.2%), debido probablemente a su contenido en peróxidos, ver apartado 2.10.4.3. Se midieron menores emisiones de hidrocarburos totales y monóxido de carbono en el caso del biodiesel oxidado, probablemente por su mayor número de cetano (ver también apartado 2.10.4.3).

2.11. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 2.

- [1] Lapuerta M., Agudelo J.R., 2004. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo II–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [2] Graboski M.S., McCormick R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 125-164.
- [3] Henein N.A., Jawad B., Gulari E., 1990. Effects of physical properties of fuels on Diesel injection. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbine and Power* **112**, 308-316.
- [4] Lapuerta M., Armas O., Hernández J.J., Ballesteros R., 2002. Biocombustibles para motores diesel. *Revista Laboreo* **338**, tomo 1, 53-59.

- [5] Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., 2002. Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. *SAE paper* 2002-01-1657.
- [6] Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2004. The Specific Gravity of Biodiesel Fuels And Their Blends With Diesel Fuel. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Manuscript EE 04 004 VI*, 1-11.
- [7] Rodríguez-Antón L.M., Casanova-Kindelan J., Tardajos G., 2000. High Pressure Physical Properties of Fluids used in diesel Injection Systems. *SAE paper* 2000-01-2046.
- [8] Ejim C.E., Fleck B.A., Amirfazli A., 2007. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: surface tension and viscosity effects. *Fuel* doi:10.1016/j.fuel.2006.11.006.
- [9] Tat M.E., 2003. Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. *PhD Thesis, Iowa State University*.
- [10] Chico J., 2005. Simulación del comportamiento de un sistema de inyección con bomba rotativa. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200096, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [11] Graboski M.S., McCormick R.L., Alleman T.L., Herring A.M., 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine. *NREL/SR-510-31461*.
- [12] Clements D.L., 1996. Blending rules for formulating biodiesel fuel. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources-Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference*, Nashville, TN, 44-53.
- [13] Klopfenstein W.E., 1985. Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Numbers as Diesel Fuels. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **62(6)**, 1029-1031.
- [14] Geller D.P., Goodrum J.W., 2004. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel* **83**, 2351-2356.
- [15] Cvengros J., Paligova J., Cvengrosova Z., 2006. Properties of alkyl esters base on castor oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technology* **108**, 629-635.
- [16] Masjuki H., Zaki A.M., Sapuan S.M., 1993. Methyl ester of palm oil as an alternative diesel fuel. *Fuels for Automotive and Industrial Diesel Engines*, 104. Institution of Mechanical Engineers.
- [17] Peterson C., Reece D., Hammond B., Thompson J., Beck S., 1995. Making and testing a biodiesel fuel made from ethanol and waste French fry oil. *Idaho Department of Water Resources Report*.
- [18] Srivastava A., Prasad R., 2000. Tryglicerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **4**, 111-133.
- [19] Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., 2004. Biodiesel Analytical Methods. *NREL/SR-510-36240*.
- [20] Tate R.E., Watts K.C., Allen C.A.W., Wilkie K.I., 2006. The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel* **85**, 1010-1015.
- [21] Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2003. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modelling. *Transactions of the ASAE* **46(6)**, 1487-1493.
- [22] Senatore A., Cardone M., Rocco V., Prati M.V., 2000. A Comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel. *SAE paper* 2000-01-0691.
- [23] Tinaut F.V., Melgar A., Briceño Y., Horrillo A., 2005. Performance of vegetable derived fuels in diesel engine vehicles. *International Congress on Combustion Engines PTNSS Kongress – 2005, Poland*.

- [24]Zheng D., Hanna M.A., 1996. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Journal Series Number 11010 of the university of Nebraska Agricultural Research Division*. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960101_gen-224.pdf
- [25]Kegl B., 2006. Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel. *Fuel* **85**, 2377-2387.
- [26]Monyem A., Van Gerpen J.H., Canakci M., 2001. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines. *Transactions of the ASAE* **44(1)**, 35-42.
- [27]Tat, M.E., Van Gerpen J.H., 2003. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. *NREL/SR-510-31462*.
- [28]Alam M., Song J., Acharya R., Boehman A., Miller K., 2004. Combustion and Emissions Performance of Low Sulfur, Ultra Low Sulfur and Biodiesel blends in a DI diesel Engine. *SAE paper* 2004-01-3024.
- [29]Szybist J.P., Boehman A.L., Taylor J.D., McCormick R.L., 2005. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect. *Fuel Processing Technology* **86**, 1109-1126.
- [30]Knothe G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* **86**, 1059-1070.
- [31]Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., 1999. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel* **78**, 1319-1326.
- [32]Knothe G., Seidley K.R., 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* **84**, 1004-1009.
- [33]De Filippis P., Giavarini C., Scarsella M., Sorrentino M., 1995. Transesterification processes for vegetable oils : a simple control method of methyl ester content. *J Am Oil Chem Soc* **71**, 1399-1404.
- [34]Knothe G., 2001. Analytical Methods Used in the Production and fuel Quality Assessment of Biodiesel. *Transactions of the ASAE* **44(2)**, 193-200.
- [35]The Coordinating Research Council (Southwest Research Institute, United States), 2005. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. *SwRI Project No. 08-10721*.
- [36]Kinast J.A., 2003. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends. *NREL/SR-510-31460*.
- [37]Tate R.E., Watts K.C., Allen C.A.W., Wilkie K.I., 2006. The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel* **85**, 1010-1015.
- [38]Duffield J., Shapouri H., Graboski M., McCormick R., Wilson R., 1998. U.S. Biodiesel Development: New Markets for Conventional and Genetically Modified Agricultural Fats and Oils. *Agricultural Economic Report* **770**. Disponible on line en: <http://www.ers.usda.gov/publications/aer770/aer770.pdf>
- [39]Choi C.Y., Bower G.R., Reitz R.D., 1997. Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D.I. diesel engines. *SAE paper* 970218.
- [40]U.S. Department of Agriculture; U.S. Department of Energy, 1998. Life Cycle Inventory of biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus (Chapter 6: Urban Bus Operation). *NREL/SR-580-24089*.
- [41]U.S. Department of Energy (Energy Efficiency and Renewable Energy), 1999 (revisado en 2004). Biodiesel Handling and Use Guidelines. *DOE/GO-102004-1999*.

- [42] McCormick R.L., Alleman T.L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence R., 2005. Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004. *NREL/TP-540-38836*.
- [43] National Biodiesel Board. Lubricity Benefits. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Lubricity.PDF
- [44] Swern D., 1979. Bayley's industrial oil and fat products, 1. *New York: Wiley*.
- [45] Peterson C.L., Reece D.L., Hammond B.L., Thompson J., Beck S.M., 1994. Processing, Characterization and Performance of Eight Fuels from Lipids. *SAE paper* 946531.
- [46] Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Dunn R.O., Goering C.E., Briggs T.E., 1998. Low-Temperature Property and Engine Performance Evaluation of Ethyl and Isopropyl Esters of Tallow and Grease. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75**(9), 1173-1178.
- [47] Canakci M., Van Gerpen J.H., 2001. Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel and Soybean Oil Biodiesel. *Proceedings of the ASAE International Meeting. ASAE Paper* 01-6050.
- [48] Joshi R.M., Pegg M.J., 2007. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel* **86**, 143-151.
- [49] Krisnangkura K., Yimsuwan T., Pairintra R., 2006. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel* **85**, 107-113.
- [50] Tat M.E., Van Gerpen J.H., 1999. The kinematic viscosity of biodiesel and is blends with diesel fuel. *J Am Oil Chem Soc* **76**(12), 1511-1513.
- [51] Kerschbaum S., Rinke G., 2004. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel* **83**, 287-291.
- [52] Lin Y.C., Lee W.J., Wu T.S., Wang C.T., 2006. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel* **85**, 2516-2523.
- [53] Schumacher L., 2006. Biodiesel lubricity. Disponible on line en: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/06.pdf>
- [54] Chevron. Diesel fuel specifications and testing: current ASTM D 975 Issues. Disponible on line en: http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/diesel/L2_5_3_fs.htm
- [55] Knothe G., Steidley K., 2005. Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. *Energy and Fuels* **19**(3), 1192-2000.
- [56] Van Gerpen J. The basics of diesel engines and diesel fuels. Disponible on line en: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf> - [search=%22the%20basic%20of%20diesel%20engines%20and%20diesel%20fuels%22](http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf)
- [57] Anastopoulos G., Lois E., Karonis D., Kalligeros S., Zannikos F., 2005. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy* **30**, 415-426.
- [58] Bijwe J., Sharma A., Agarwal A.K., 2004. Assessment of Lubricity of biodiesel blends in Reciprocating Wear Mode. *SAE paper* 2004-01-3068.
- [59] Scholl K.W., Sonrenson S.C., 1993. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. *SAE paper* 930934.
- [60] Shi X., Pang X., Mu Y., He H., Shuai S., Wang J., Chen H., Li R., 2006. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment* doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.026.

- [61] Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [62] Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., Crebelli R., De Berardis B., Iamiceli A.L., Gambino M., Iannaccone S., 2004. Emission comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of the Total Environment* **327**, 147-162.
- [63] Ramírez P., 2004. Caracterización de biocombustibles para motores Diesel. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200605, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [64] Murillo S., Míguez J.L., Porteiro J., Granada E., Morán J.C., 2007. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel* **86**, 1765:1771.
- [65] Ballesteros R., 2002. Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [66] Graboski M.S., Ross J.D., McCormick R.L., 1996. Transient Emissions from No. 2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. *SAE paper* 961166.
- [67] Freedman B., Bagby M.O., 1990. Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from their Physical Properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **67(9)**, 565-571.
- [68] Goodrum J.W., 2002. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy* **22**, 205-211.
- [69] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., 1987. The properties of gases and liquids. *McGraw Hill.*
- [70] Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2005. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel* **84**, 943-950.
- [71] NIST. Base de datos de compuestos puros. Disponible on line en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [72] Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* **66**, 1372-1378.
- [73] Tinaut F.V., Melgar A., Briceño Y., Castaño V., 1997. Comportamiento del éster metílico de girasol como combustible en motores diesel. *Anales del XII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*, 187-194.
- [74] Boehman A.L., Song J., Alam M., 2005. Impact of biodiesel Blending on Diesel Soot and the Regeneration of Particulate Filters. *Energy & Fuels* **19**, 1857-1864.
- [75] Schumacher L.G., Marshall W., Krah J., Wetherell W.B., Grabowski M.S., 2006. Biodiesel Emissions Data from Series 60 DDC Engines. *Transactions of the ASAE* **44(6)**, 1465-1468.
- [76] Freedman B., Bagby M.O., 1989. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **66(11)**, 1601-1605.
- [77] Hamasaki K., Kinoshita E., Tajima H., Takasaki K., Morita D., 2001. Combustion Characteristics of Diesel Engines with Waste Vegetable Oil Methyl Ester. *The fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001).*
- [78] Serdari A., Fragioudakis K., Kalligeros S., Stournas S., Lois E., 2000. Impact of Using Biodiesels of Different Origin and Additives on the Performance of a Stationary Diesel Engine. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **122**, 624-631.

- [79]Serdari A., Fragioudakis K., Teas C., Zannikos F., Stournas S., Lois E., 1999. Effect of biodiesel Addition to Diesel Fuel on Engine Performance and Emissions. *Journal of Propulsion and Power* **15**(2), 224-231.
- [80]Ramadhas A.S., Muraleedharan C., Jayaraj S., 2005. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy* **30**, 1789-1800.
- [81]Yücesu H.S., İlkiliç C., 2006. Effect of Cotton Seed Oil Methyl Ester on the Performance and Exhaust Emission of a Diesel Engine. *Energy Sources, Part A* **28**, 389-398.
- [82]Yamane K., Ueta A., Shimamoto Y., 2004. Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine. *Int. Journal of Engine Research* **4**, 249-261.
- [83]Dunn R.O., Bagby M.O., 1995. Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **72**(8), 895-904.
- [84]Ritchter H., Hemmerlein N., Korte V., 1991. Einsatz von Rapsöl als Alternativkraftstoff für Dieselmotoren. *Tagung Motor und Umwelt '91*, 297-305.
- [85]Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the U.S. Environmental Protection Agency), 2002. A comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. *EPA420-P-02-001*.
- [86]Silva F.N., Prata A.S., Teixeira J.R., 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management* **44**, 2857-2878.
- [87]Handbook of Biodiesel: Emissions reductions with biodiesel, 1999. Disponible on line en: <http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm>.
- [88]Rodrigo R., 2006. Producción y caracterización de biodiesel procedente de grasas animales. *Proyecto Fin de Carrera n° 06-10-200015*, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.
- [89]Knothe G., Dunn R.O., Bagby M.O., 1998. Biodiesel: the Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative diesel Fuels. *Fuels and Chemical from Biomass*. Disponible on line en: journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf
- [90]Monyem A., Van Gerpen J.H., 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* **20**, 317-325.
- [91]Wang P.S., Tat M.E., Van Gerpen J., 2005. The production of Fatty Acid Isopropyl Esters and Their Use as a Diesel Engine Fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **82**(11), 845-849.
- [92]Peterson C.L., Reece D.L., 1996. Emissions Testing with Blends of Esters of Rapeseed Oil Fuel With and Without a Catalytic Converter. *SAE paper* 961114.
- [93]Agarwal A.K., Das L.M., 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *Transactions of the ASME, Journal of Eng. For Gas Turbine and Power* **123**, 440-447.
- [94]Sahoo P.K., Das L.M., Babu M.K.G., Naik S.N., 2007. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel* **86**, 448-454.
- [95]Murphy M.J., Taylor J.D., McCormick R.L., 2004. Compendium of Experimental Cetane Number Data. *NREL/SR-540-36805*.
- [96]Van Gerpen J., 1996. Cetane number testing of biodiesel. Disponible on line en: www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960901_gen-187.pdf

- [97] Ullman T.L., Spreen K.B., Mason R.L., 1994. Effects of Cetane Number, Cetane Improver, Aromatics, and Oxygenates on 1994 Heavy-Duty Diesel Engine Emissions. *SAE paper* 941020.
- [98] Li X., Gülder Ö.L., 1998. Effects of Fuel Cetane Number, Density and Aromatic Content on Diesel Engine NO_x Emissions at Different Operating Conditions. *The Fourth International Symposium COMEDIA* 98, 111-116.
- [99] Knothe G., Matheaus A.C., Ryan III T.W., 2003. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel* **82**, 971-975.
- [100] Knothe G., Bagby M.O., Ryan III T.W., 1996. The Influence of Various Oxygenated Compounds on the Cetane Numbers of Fatty Acids and Esters. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources – Proceedings of the Third Liquid Fuels Conference, Nashville, Tenn.*
- [101] Ladommatos N., Goacher J., 1995. Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties. *Fuel* **74(7)**, 1083-1093.
- [102] Canoira L., Alcántara R., Torcal S., Tsiouvaras N., Lois E., Korres D.M., 2007. Nitration of biodiesel of waste oil: Nitrated biodiesel as a cetane number enhancer. *Fuel* **86**, 965-971.
- [103] Knothe G., Bagby M.O., Ryan III T.W., 1998. Precombustion of Fatty Acids and Esters of biodiesel. A possible explanation for differing Cetane Numbers. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75(8)**, 1007-1013.
- [104] Lapuerta M., Agudelo J.R., 2003. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo I–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [105] Van Gerpen J.H., Hammond E.G., Johnson L.A., Marley S.J., Yu L., Lee I., Monyem A., 1996. Determining the Influence of contaminants on Biodiesel Properties. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960731_gen014.pdf
- [106] Chang D.Y.Z., Van Gerpen J.H., 1997. Fuel properties and Engine Performance for Biodiesel Prepared from Modified Feedstocks. *SAE paper* 971684.
- [107] Lee C.S., Park S.W., Kwon S.I., 2005. An experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels. *Energy & Fuels* **19**, 2201-2208.
- [108] González Gómez, M.E., Howard-Hildige R., Leahy J.J., Rice B., 2002. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. *Fuel* **81**, 33-39.
- [109] Iowa State University, 2003. Digression on Diesel fuel properties. Disponible on line en: <http://www.me.iastate.edu/biodiesel/Pages/bio18.html>
- [110] Dunn R.O., 1999. Thermal Analysis of Alternative diesel fuels from Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **76(1)**, 109-115.
- [111] Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O., 1996. Improving th Low-Temperature Porperties of Alternative Diesel fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **73(12)**, 1717-1729.
- [112] Chiu C.W., Schumacher L.G., Suppes G.J., 2004. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Bioenergy* **27**, 485-491.
- [113] Imahara H., Minami E., Saka S., 2006. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel* **85**, 1666-1670.
- [114] Chapman E., Hile M., Pague M., Song J., Boehman A., 2004. Eliminating the NO_x Emissions Increase Associated with Biodiesel. *95th AOCS annual meeting and expo2004.*

- [115] Martini G., Astorga C., Farfaletti A., 2005. Effect of Biodiesel Fuels on Pollutant Emissions from LD Diesel Vehicles. *Institute for Environment and Sustainability*.
- [116] Univesity of Idaho, 1994. Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters. Disponible on line en: http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylMethylEsters.html
- [117] Infineum UK Limited, 2005. Effect of FAME on diesel Cold Flow Properties. *Presentation by Infineum International Limited 2005*.
- [118] Schumacher L.G., Wetherell W., Fischer J.A., 1999. Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends with Diesel Fuel. *ASAE Meeting Presentation* 99-6133.
- [119] Clariant S.A. On line en: <http://www.clariant.com/>
- [120] Quimialmel S.A. On line en: <http://www.quimialmel.es/>
- [121] Keskin A., Güru M., Altiparmak D., 2007. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions. *Fuel* **86**, 1139-1143.
- [122] Waynick J.A., 2005. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. *USA SouthWest Research Institute Project No. 08-10721*.
- [123] Monyem A., Canakci M., Van Gerpen J.H., 2000. Investigation of Biodiesel Thermal Stability under Simulated In-Use Conditions. *Applied Engineering in Agriculture* **16(4)**, 373-378.
- [124] Knothe G., Dunn R.O., 2003. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *J Am Oil Chem Soc* **80(10)**, 1021-1026.
- [125] Prankl H., Schindlbauer H., 1998. Oxidation stability of fatty acid methyl esters. *10th European Conference on Biomass for Energy and Industry, Würzburg, Germany*.
- [126] European Commission, 2003. Stability of Biodiesel —Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the BIOSTAB project results. *BLT Wieselburg, Austria*.
- [127] Cummins Inc., Box 3005, Columbus, IN 47202-3005 USA. What is Cummins' position on the use of Biodiesel fuel in Cummins engines?. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/pdf_files/OEM Statements/2004_OEM_cummins.pdf
- [128] Schäfer A., 1994. Biodiesel Research —Mercedes Benz-engine warranty policy. Presentado en: *Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties, University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology*, 125-141.
- [129] Robert Bosch GmbH, 2004. Biodiesel —US Overview. Presentación disponible on line en: http://www.arb.ca.gov/fuels/diesel/092904biodsl_bosch.pdf
- [130] Fuel Injection Equipment Manufacturers, 2000. Common Position Statement: Fatty Acid Methyl Ester Fuels as a Replacement or Extender for Diesel Fuels. Disponible on line en: http://journeytoforever.org/biofuel_library/FIEM.pdf
- [131] Staat F., Gateau P., 1995. The effects of rapeseed oil methyl ester on diesel engine performance, exhaust emissions and long term behaviour —A summary of three years of experimentation. *SAE paper* 950053.
- [132] Fröhlich A., 1999. Storage stabilities of fuel grade camelina, sunflower and rapeseed methyl esters.
- [133] Knothe G., 2002. Structure Indices in FA Chemistry. How relevant Is the Iodine Value?. *J Am Oil Chem Soc* **79(9)**, 847-854.
- [134] Kinney A.J., Clemente T.E., 2005. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. *Fuel Processing Technology* **86(10)**, 1137-1147.

- [135] Ingendoh A., Richter H., Reichelt H.J. Rancid Biodiesel? Oxidative protection with Baynox® Biodiesel Stabiliser. Disponible on line en: http://www.basic.lanxess.com/bac/en/products/baynox/further_information
- [136] Dunn R.O., 2004. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology* **86**(10), 1071-1085.
- [137] Fröhlich A., 2005. Evaluation of the Effect of Tocopherols on the Stability of Biodiesel. *Crops Research Centre, Oak Park, Carlow*. Disponible on line en: <http://www.teagasc.ie/research/reports/crops/4993/eopr4993>.
- [138] Ferrari R.A., Oliveira V.d.S., Scabio A., 2005. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)* **62**(3), 291-295. Disponible on line en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162005000300014&lng=en&nrm=iso
- [139] Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock C.C., Basiron Y., 2006. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel —Short Communication. *Fuel* **85**, 867-870.
- [140] Bondioli P., Gasparoli A., Della Bella L., Taliabue S., Toso G., 2003. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **105**, 735-741.
- [141] System Lab Services (Williams Pipe Line Company), 1997. Determination of biodiesel oxidation and thermal stability —Final Report. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19970212_gen-230.pdf
- [142] Johnson O.C., Kummerow F.A., 1957. Chemical Changes Which Take Place in an Edible Oil During Thermal Oxidation. *J Am Oil Chem Soc* **34**, 407-409.
- [143] Cowan J.C., 1954. Polimerization, Copolymerization and Isomerization. *J Am Oil Chem Soc* **31**, 529-535.
- [144] Korus R.A., Mousetis T.L., Lloyd L., 1982. Polymerization of Vegetable Oils. *American Society of Agricultural Engineering*, Fargo, ND, 218-223.
- [145] Westbrook S., 2005. An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel. *NREL/SR-540-38983*.
- [146] Engine Manufacturers Association. North America Ultra Low Sulfur Diesel Fuel Properties. Disponible on line en: <http://www.enginemanufacturers.org/admin/library/upload/192.pdf>
- [147] Hiley R.W., Pedley J.F., 1988. Storage Stability of petroleum-derived diesel fuel 2. The Effect of Sulphonic Acids on the Stability of Diesel Fuels and a Diesel Fuel Extract. *Fuel* **67**, 469-473.
- [148] Canakci M., Monyem A., Van Gerpen J., 1999. Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel. *Transactions of the ASAE* **42**, 1565-1572.
- [149] Knothe G., 2006. Analysis of oxidized biodiesel by H-NMR and effect of contact area with air. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **108**, 493-500.
- [150] Leung D.Y.C., Koo B.C.P., Guo Y., 2006. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology* **97**, 250-256.
- [151] Bondioli P., Gasparoli A., Lanzani A., Fedeli E., Veronese S., Sala M., 1995. Storage Stability of Biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* **72**(6), 699-702.
- [152] Schober S., Mittelbach M., 2005. Influence of diesel particulate filter additives on biodiesel quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **107**, 268-271.
- [153] Tilbury R.N., Miller H., 2000. Chemiluminescence from the oxidation of model lipid systems. Disponible on line en: <http://www.photobiology.com/photobiology99/contrib/tilbury/>

- [154] Prankl H., Wörgetter M., 1996. Influence of the iodine number of biodiesel to the engine performance. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources-Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference*, Nashville, TN, 1-6.
- [155] Prankl H., Wörgetter M., Rathbauer J., 1999. Technical Performance of Vegetable Oil Methyl Esters With a High Iodine Number. *Fourth Biomass Conference of the Americas*, Oakland, California.
- [156] Ryan III T.W., Dodge L.G., Callahan T.J., 1984. The effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines. *J Am Oil Chem Soc* **61**, 1610-1619.
- [157] Schäfer A., Naber D., Gairing M., 1997. Biodiesel al Alternative fuel for Mercedes-Benz Diesel Engines. *Mineralöltechnik* **43**, 1-32.
- [158] Bioproducts Alberta, 2006. Biodiesel Impacts EU Oilseed Markets. Disponible on line en: http://www.bioproductsalberta.com/news/august/aug06_2.php
- [159] Cert A., Alba J., León-Camacho M., Moreda W., Pérez-Camino M.C., 1996. Effects of Talc Addition and operating Mode on the Quality and Oxidative Stability of Virgin Olive Oils Obtained by Centrifugation. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3930-3934.
- [160] Waynick A., 1997. Evaluation of the stability, lubricity and cold flow properties of biodiesel fuel. *Proceedings of the Sixth International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, Vancouver, Canadá, 805-829.
- [161] Bondioli P., Gasparoli A., Della Bella L., Tagliabue S., 2002. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104**, 777-784.
- [162] Lacoste F., Lagardere L., 2003. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **105**, 149-155.
- [163] Wyatt V.T., Hess M.A., Dunn R.O., Foglia T.A., Hass M.J., Marmer W.N., 2005. Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **82**, 585-591.
- [164] Ullmann J., Boldo C.A., 2005. Requirements placed by the Fuel Injection System on th Quality of Biodiesel Blends. *2005 Congresso Internacional de Biocombustíveis, Sao Paulo*.
- [165] Miyata I., Takei Y., Tsurutani K., Okada M., 2004. Effects of bio-Fuels on Vehicle Performance: Degradation Mechanism Analysis of Bio-Fuels. *SAE paper* 2004-01-3031.
- [166] Schober S., Mittelbach M., 2004. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **106**, 382-389.
- [167] Quigley R., Barbour R.H., 2004. Biodiesel Quality Improvement with Additive Treatment. *SAE paper* 2004-01-1859.
- [168] Zhang Y., Van Gerpen J.H., 1996. Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine. *SAE paper* 960765.
- [169] Terry B. (Associated Octel Company Limited), 2005. Impact of Biodiesel on fuel System Component Durability. *NREL/SR-540-39130*.
- [170] Reece D.L., Peterson C.L., 1995. Biodiesel Testing in Two On-Road Pickups. *SAE paper* 952757.
- [171] Vidal Latorre E. Biodiesel Technology. Presentación disponible on line en: http://www.sodean.es/documentos/jornadabiodiesel/aplicacion_de_la_norma_de_biodiesel.pdf
- [172] Fraer R., Dinh H., Proc K., McCormick R.L., Chandler K., Buchholz B., 2005. Operating Experience and Teardown Analysis for Engines Operated on Biodiesel Blends (B20). *SAE paper* 2005-01-3641.

- [173] Çetinkaya M., Ulusay Y., Tekin Y., Karaosmanoglu F., 2005. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. *Energy Conversion and Management* **46**, 1279-1291.
- [174] Agarwal A.K., Bijwe J., Das L.M., 2003. Wear Assessment in a Biodiesel Fueled Compression Ignition Engine. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **125**, 820-826.
- [175] Schumacher L.G., Gerpen J.V., 2000. Engine Oil Analysis of Diesel Engines with 0, 1, 2, and 100 Percent Biodiesel. *Proceedings of the ASAE International Meeting. ASAE Paper* 00-6010.
- [176] Schumacher L.G., Soylu S., Van Gerpen J., Wetherell W., 2005. Fueling Direct Injected Diesel Engines with 2% Biodiesel Blend. *Applied Engineering in Agriculture* **21(2)**, 149-152.
- [177] Schumacher L.G., Peterson C.L., Van Gerpen J., 2005. Engine Oil Analasys of Biodiesel-Fueled Engines. *Applied Engineering in Agriculture* **21(2)**, 153-158.
- [178] Schumacher L.G., Peterson C.L., Gerpen J.V., 2001. Engine Oil Analysis of Diesel Engines Fueled with Biodiesel Blends. *Proceedings of the ASAE International Meeting. ASAE Paper* 01-6053.
- [179] Peterson C.L., Thompson J.C., Taberski J.S., Reece D.L., Fleischman G., 1999. Long-term on-road Test with Twenty-percent Rapeseed Biodiesel. *Applied Engineering in Agriculture* **15(2)**, 91-101.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: PRESTACIONES Y EMISIONES..	85
3.1. INTRODUCCIÓN.....	85
3.2. PRESTACIONES.	86
3.2.1. Potencia.	86
3.2.2. Consumo específico de combustible.....	91
3.2.3. Rendimiento efectivo.	95
3.3. DIAGNÓSTICO DE LA COMBUSTIÓN.	99
3.4. EMISIONES.	105
3.4.1. Óxidos de nitrógeno.....	105
3.4.1.1. <i>Efecto del biodiesel.....</i>	<i>105</i>
3.4.1.2. <i>Causas del incremento de NO_x con biodiesel.....</i>	<i>109</i>
3.4.1.3. <i>Efecto de las características del biodiesel en la emisión de NO_x.....</i>	<i>114</i>
3.4.1.4. <i>Medidas propuestas para eliminar el efecto del biodiesel en la emisión de NO_x.....</i>	<i>115</i>
3.4.1.5. <i>Resumen del apartado.</i>	<i>118</i>
3.4.2. Opacidad del humo y partículas.	119
3.4.2.1. <i>Composición de las partículas diesel.</i>	<i>119</i>
3.4.2.2. <i>Efecto del biodiesel en la emisión de hollín, opacidad y masa total de partículas.....</i>	<i>120</i>
3.4.2.3. <i>Causas del descenso de material particulado con biodiesel.....</i>	<i>125</i>
3.4.2.4. <i>Influencia de las características del biodiesel.</i>	<i>128</i>
3.4.2.5. <i>Distribución de tamaños de partículas.....</i>	<i>129</i>
3.4.2.6. <i>Efecto del biodiesel en la distribución de tamaños de partículas.</i>	<i>130</i>
3.4.2.7. <i>Resumen del apartado.</i>	<i>133</i>
3.4.3. Hidrocarburos totales (THC).	134
3.4.3.1. <i>Efecto del biodiesel en la emisión de hidrocarburos totales.....</i>	<i>134</i>
3.4.3.2. <i>Causas del descenso de la emisión de hidrocarburos totales con biodiesel.....</i>	<i>138</i>
3.4.3.3. <i>Influencia de las características del biodiesel.</i>	<i>139</i>
3.4.3.4. <i>Resumen del apartado.</i>	<i>141</i>
3.4.4. Monóxido de carbono (CO).	141
3.4.4.1. <i>Efecto del biodiesel en la emisión de monóxido de carbono.....</i>	<i>141</i>
3.4.4.2. <i>Causas del descenso de la emisión de monóxido de carbono con biodiesel.....</i>	<i>144</i>
3.4.4.3. <i>Influencia de las características del biodiesel.</i>	<i>145</i>
3.4.4.4. <i>Resumen del apartado.</i>	<i>146</i>
3.4.5. Emisiones y efectos no regulados.	147
3.4.5.1. <i>Introducción.</i>	<i>147</i>
3.4.5.2. <i>Compuestos aromáticos y poliaromáticos (PAH).</i>	<i>148</i>
3.4.5.3. <i>Compuestos oxigenados.</i>	<i>152</i>
3.4.5.4. <i>Otros hidrocarburos.....</i>	<i>155</i>
3.4.5.5. <i>Efecto tóxico y mutagénico.....</i>	<i>156</i>

3.4.5.6. *Resumen del apartado*. 157

3.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3..... 158

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: PRESTACIONES Y EMISIONES.

3.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez expuesta la recopilación bibliográfica de las principales propiedades que el biodiesel tiene como combustible, se presentan en este capítulo los resultados y conclusiones que los autores obtienen al ensayar biodiesel, puro y mezclado con diesel convencional, en motores de encendido por compresión. Esta revisión ha sido financiada a través de un contrato de título “Estudio bibliográfico del impacto medioambiental del biodiesel, prestaciones y durabilidad de los motores”, firmado entre la Universidad de Castilla-La Mancha y la Asociación de Productores de Energías Renovables (APPA). Además, un resumen de esta recopilación ha sido enviado recientemente a la revista *Progress in Energy and Combustion Science* para su publicación.

Tres son los apartados en los que se ha dividido este tercer capítulo:

- En el primero de ellos, apartado 3.2, se estudian las prestaciones del biodiesel en el motor, entendiendo éstas como la potencia y el rendimiento efectivo y, ligado a los anteriores, el consumo específico de combustible.
- El segundo, apartado 3.3, presenta brevemente las escasas diferencias que existen en el desarrollo del proceso de inyección y combustión en el interior del cilindro cuando el combustible es diesel o biodiesel.
- Finalmente, el apartado 3.4 se dedica a las emisiones contaminantes. Debido a la abundante bibliografía existente en la materia, y a que las restricciones medioambientales limitan cada vez más dichas emisiones (ver Tabla 3.1) marcando así el desarrollo de los nuevos motores y tecnologías de post-combustión, este apartado es el más extenso de los tres. Pero al igual que lo ocurrido en el capítulo 2 sobre propiedades, en éste no todas las emisiones han sido presentadas de la misma forma. Aquéllas más importantes en motores Diesel (caso de los óxidos de nitrógeno, apartado 3.4.1, y el material particulado, apartado 3.4.2) han sido desarrolladas con mayor profundidad, ahondando en temas novedosos y que seguramente tendrán más importancia en un futuro, como es el caso de las medidas que los investigaciones proponen para eliminar el ligero incremento de NO_x que se mide al utilizar biodiesel, o las distribuciones de tamaños de partículas y su morfología. El resto de contaminantes, caso de los hidrocarburos totales en el apartado 3.4.3, el monóxido de carbono en el apartado 3.4.4 y las emisiones no reguladas en el apartado 3.4.5, se presentan de manera más concisa.

Tabla 3.1. Normativas europeas de emisiones contaminantes para vehículos Diesel de pasajeros (g/km).

Normativa	Fecha entrada	CO	THC + NO_x	NO_x	PM
Euro 1	07-1992	2.72	0.97	--	0.14
Euro 2, IDI	01-1996	1.0	0.7	--	0.08
Euro 2, DI	01-1996	1.0	0.9	--	0.10
Euro 3	01-2000	0.64	0.56	0.50	0.05
Euro 4	01-2005	0.50	0.30	0.25	0.025
Euro 5	09-2009	0.50	0.23	0.18	0.003 *
Euro 6	09-2014	0.50	0.17	0.08	0.003 *

* Medidas efectuadas con el método propuesto por el Particle Measurement Programme (PMP), que además incluirá límite del número de partículas.

En todos los apartados anteriormente descritos se ha tratado de presentar la información siguiendo, en la medida de lo posible, un esquema común que facilite la lectura de los mismos. El efecto del biodiesel, las razones que lo justifican y los autores que lo avalan con sus resultados, los casos atípicos, el efecto de la materia prima del biodiesel y de los contaminantes presentes y la tendencia (lineal o no) de mezclas diesel-biodiesel son algunos de los puntos comunes de este esquema. Al final de cada apartado se ha incluido un breve resumen en el que se remarcan los puntos más importantes del mismo.

Puesto que el tipo de biodiesel y el motor empleado en los ensayos pueden tener influencia en los resultados encontrados por los autores, esta información ha sido considerada en la presente tesis. Se considerará en este capítulo que el motor empleado por los autores fue de inyección directa, turboalimentado y de cuatro cilindros, excepto cuando se especifique algo diferente. De la misma forma, se considerará que el biodiesel empleado es metílico.

Finalmente, todas las consideraciones realizadas en la introducción del capítulo 2 acerca de la metodología de selección de fuentes bibliográficas y el espíritu crítico seguido en esta revisión son válidas también en el presente capítulo 3.

3.2. PRESTACIONES.

3.2.1. Potencia.

De manera general y en las condiciones de operación habituales de un vehículo, donde en contadas ocasiones se pisa el pedal del acelerador a fondo, con biodiesel es posible obtener la misma potencia que con combustible diesel convencional, con sólo aumentar el consumo de combustible lo necesario para compensar el menor poder calorífico del biodiesel (ver capítulo 2) [1][2][3][4]. Por ejemplo, Puhan *et al.* [5] definieron cuatro modos estacionarios por su régimen y presión media efectiva (proporcional al par) de consigna en un motor de aspiración natural, y ensayaron en ellos diesel de referencia y biodiesel etílicos, sin tener ningún problema con el biodiesel para obtener la presión media efectiva de cada modo. También Tsolakis [6] definió tres modos de funcionamiento en un motor monocilíndrico de aspiración natural mediante su régimen y presión media efectiva, y ensayó en ellos diesel convencional y biodiesel puro de colza. Armas *et al.* [3] ensayaron en un motor de inyección directa cinco modos estacionarios con diesel convencional y mezclas al 30% con dos biodiesel. Estos modos estuvieron definidos por un valor de régimen de giro y par (y por tanto potencia), constante e independiente del combustible empleado, y fueron obtenidos con los tres combustibles, si bien el consumo en el caso de las mezclas con biodiesel fue superior. Resultados muy parecidos obtuvieron Senatore *et al.* [7], quienes ensayaron en un motor de inyección directa y 1.9 litros seis modos de funcionamiento estacionarios definidos por régimen y dosado relativo, con gasóleo y biodiesel puro de colza. Los autores comprobaron que la potencia obtenida con ambos combustibles en estas condiciones (igualdad de dosado relativo) fue la misma, midiendo igualmente un incremento en el consumo específico de combustible.

Únicamente en condiciones de máxima entrega de combustible (plena carga, pedal del acelerador a fondo) la potencia obtenida con biodiesel es menor que con diesel. Como primera aproximación, cabe esperar que la pérdida de potencia con biodiesel en estas condiciones sea la misma que la diferencia existente en poder calorífico por unidades volumétricas, que es del 9% aproximadamente según lo expuesto en el capítulo 2. Sin embargo, los resultados varían según los autores consultados, tal y como se comenta a continuación.

Muchos autores encuentran que la pérdida de potencia es menor que la esperada. Kaplan *et al.* [8] realizaron ensayos con diesel y biodiesel puro de girasol en tres grados de carga (incluida plena carga) y variando el régimen de giro en un motor de 2.5 litros y 53 kW. Los modos ensayados estuvieron definidos por sus consignas de régimen y carga, por lo cual el par y la potencia obtenidos no fueron los mismos con diesel y biodiesel para ninguno de los grados de carga. La pérdida de par y potencia con biodiesel fue del 5-10%, por lo que en promedio fue menor que el 9% teórico que cabría esperar. Por ejemplo, en la curva de plena carga la pérdida de potencia con biodiesel es más cercana al 5% para bajos regímenes de giro, y más cercana al 10% para altos regímenes de giro.

Çetinkaya *et al.* [9] buscaron la curva de plena carga de un motor con *common rail* de 75 kW y cuatro cilindros con diesel y biodiesel puro de aceite usado. La curva tuvo la misma forma con los dos combustibles, alcanzando el par máximo a 2200 rpm, pero los valores fueron 3-5% menor con biodiesel que con diesel. Los autores justificaron este comportamiento por el menor poder calorífico del biodiesel, pero de ser así la pérdida de potencia debería haber sido mayor. Un resultado parecido obtuvieron Lin *et al.* [10], quienes ensayaron a potencia máxima un motor de aspiración natural con diesel, biodiesel puro de palma y una mezcla de ambos al 20% de biodiesel. La pérdida de potencia con biodiesel puro respecto al diesel fue de sólo el 3.5%, mientras que la de la mezcla al 20% fue del 1%.

Yücesu *et al.* [11] ensayaron a plena carga y varios regímenes de giro un combustible diesel convencional y un biodiesel puro de algodón. Encontraron que la pérdida de par y potencia fue del 3-8%. Además, midieron el consumo específico, siendo también 3-8% superior en el caso del biodiesel, y el poder calorífico por unidad de masa del biodiesel, que sorprendentemente sólo fue un 5% menor que el del diesel. Si se acepta que el poder calorífico y el consumo específico fueron correctamente medidos, entonces la potencia con diesel y biodiesel debería haber sido aproximadamente la misma. Para justificar las diferencias en potencia a favor del diesel, los autores aludieron a la peor atomización del biodiesel debido a su mayor viscosidad. Desde aquí, la explicación que parece más probable es que el poder calorífico real del biodiesel era menor que el medido por los autores y no se compensaba con el incremento de consumo específico de combustible, por lo que la potencia fue menor con biodiesel. Además, el poder calorífico del aceite de partida para la obtención del biodiesel fue 14.5% menor que el del diesel, y está aceptado en bibliografía (ver capítulo 2) que el poder calorífico del biodiesel es sólo ligeramente superior al del aceite (menos del 1%).

Otros trabajos encuentran que la pérdida de potencia a plena carga es aproximadamente igual a la diferencia de poderes caloríficos en términos volumétricos. En [12] se recogen tres trabajos con datos medidos de potencia al ensayar biodiesel. En uno de ellos se midió una pérdida de potencia del 1.5-2% al ensayar con mezclas al 20% de biodiesel, y del 8% con biodiesel puro, sin especificar si estos ensayos fueron realizados en condiciones de plena carga. En otro trabajo se obtuvieron los mismos valores de potencia máxima con diesel y biodiesel al 20%, a pesar del menor poder calorífico de la mezcla. Finalmente, en el tercer trabajo se ensayaron varias condiciones de carga y la pérdida de potencia era del 2-7% con biodiesel puro de soja, excepto en plena carga, donde diesel y biodiesel proporcionaron aproximadamente los mismos valores. Incluso a plena carga y en el menor régimen de giro, el biodiesel incrementó la potencia en un 13%, resultado que es difícil de justificar. Murillo *et al.* [13] ensayaron a plena carga, entre 2000 y 3500 rpm, un motor marino de tres cilindros y aspiración

natural un combustible diesel y un biodiesel procedente de aceite usado. Encontraron que la disminución de potencia con biodiesel fue del 7.14% en términos medios. Tinaut *et al.* [14] ensayaron un motor de inyección indirecta a plena carga y diferentes regímenes de giro, siendo la pérdida de potencia con biodiesel puro de girasol del 7% (respecto del gasóleo convencional).

Por el contrario, en un programa de promoción del biodiesel desarrollado en Australia [15] se encontró que la pérdida de potencia con biodiesel era mayor. En este estudio se alimentó dos camiones de recogida de basura con diesel y con biodiesel puro de aceite usado. Estos camiones fueron también ensayados en banco de pruebas, aunque los autores no especificaron las condiciones. La pérdida de potencia con biodiesel fue del 17% aproximadamente, superior a los valores habituales de bibliografía. Los autores explicaron que el bajo contenido en ésteres (menor del 90% en promedio) o el alto contenido en ácidos grasos (0.9 mgKOH/g) podían justificar esta disminución de la potencia. A pesar de ello, los operarios de la recogida de basura que fueron consultados dijeron no haber notado pérdida de potencia alguna, debido posiblemente a que en condiciones de marcha normal no se solicita potencia máxima.

Romig *et al.* [16] no encontraron diferencias significativas en la potencia desarrollada por diesel y biodiesel de colza y soja. Estos autores ensayaron dos regímenes de giro, 1200 rpm y 2000 rpm, en condiciones de plena carga, con diesel convencional y seis mezclas al 20, 30 y 40% de dos biodiesel procedentes de colza y soja. El par y la potencia obtenidos para todos los modos y combustibles fueron aproximadamente los mismos, con independencia del contenido en biodiesel. Tampoco Shaheed *et al.* [17] encontraron diferencias en el par y potencia (a plena carga, variando el régimen de giro) de un motor monocilíndrico cuando era alimentado con diesel o con biodiesel de aceite de algodón. Lapuerta *et al.* [1] recogieron en su recopilación un trabajo realizado por el Instituto Colombiano del Petróleo. En él, se ensayó en banco un motor Cummins con dos combustibles diesel y mezclas al 10, 20 y 30% de biodiesel de palma sin purificar. Este biodiesel no cumplía las especificaciones de *flash point* (alto contenido en metanol) ni de contenido en mono, di y triglicéridos. No obstante, el par y potencia obtenidos a plena carga no varió con el tipo de combustible. Sólo la mezcla al 20% con uno de los combustibles diesel resultó en una ligera pérdida de potencia a bajo régimen de giro.

Por último, también hay en bibliografía algunos trabajos en los que se recoge incrementos en la potencia con biodiesel. Sorprendentes son los resultados obtenidos por Altiparmak *et al.* [18], quienes ensayaron gasóleo convencional y tres mezclas de éste con 50, 60 y 70% de un biodiesel obtenido a partir de *tall oil* (un subproducto de la fabricación del papel) en un motor monocilíndrico. Los autores obtuvieron mayores valores de par y potencia en la curva de plena carga con las mezclas de biodiesel. En concreto, el mayor incremento de par fue del 6.1% para la mezcla al 70%, y el incremento de potencia fue del 3.2-5.9%. Los autores explicaron que estas diferencias se debían al mayor número de cetano del biodiesel, que mejora la combustión. Esta explicación parece desafortunada, y los autores se equivocaron al no mencionar que el biodiesel empleado tenía una densidad de 922 kg/m³ a 15 °C, valor mucho mayor que el habitual con materias primas convencionales (ver capítulo 2). Este valor de densidad hacía que el poder calorífico en unidades volumétricas fuese superior en el caso del biodiesel (alrededor del 1%), por lo que la potencia a plena carga también podía ser mayor, aunque no en la proporción medida. Quizá la alta viscosidad del biodiesel empleado (7.1 cSt a 40 °C) puede explicar el incremento “adicional” de potencia, tal y como se comenta posteriormente.

También Usta [19] encontró que la potencia y par obtenidos con biodiesel eran mayores que los correspondientes al diesel. Este autor ensayó un motor de cuatro cilindros e inyección indirecta a plena carga entre 1500 y 3000 rpm con diesel convencional y tres mezclas con un biodiesel procedente de la semilla del tabaco (*tobacco seed oil*) al 10, 17.5 y 25%. Aunque el poder calorífico de las mezclas fue inferior al del diesel, la curva de plena carga era superior, si bien la mezcla que proporcionó valores más altos de par y potencia fue la del 17.5%. Los autores lo justificaron por la mayor densidad y viscosidad, y mejor combustión, de las mezclas.

Varias razones se han empleado en bibliografía para explicar por qué la pérdida de potencia del biodiesel a plena carga parece ser menor que la que cabría esperar según su poder calorífico en unidades volumétricas:

- La mayor viscosidad del biodiesel sobre el diesel (ver capítulo 2) puede influir sobre la potencia desarrollada por el motor, especialmente en condiciones de máxima entrega de combustible [4][19][20]. Tat [20] realizó ensayos en un motor policilíndrico, turboalimentado e inyección directa a 1400 rpm y a plena carga con diesel convencional y biodiesel puro de soja. Encontró que el volumen, no sólo la masa, de combustible entregado era superior con biodiesel. En concreto, Tat [20] empleó dos bombas de inyección y el volumen inyectado de combustible fue 1.2 y 3.2% superior en el caso del biodiesel, respectivamente. Tat justificó esta diferencia por la mayor viscosidad del biodiesel, que disminuye las pérdidas de combustible entre el émbolo y el cilindro de la bomba de inyección. Esta diferencia puede justificar un incremento adicional de la potencia del motor con biodiesel. Además, Tat [20] comprobó que el volumen inyectado en estas condiciones disminuía al aumentar la temperatura, coherentemente con la disminución de viscosidad, que aumenta las pérdidas de combustible en la bomba. No obstante, este autor comprobó que a igualdad de viscosidad del diesel y biodiesel, la cantidad de combustible inyectado era ligeramente mayor en el caso del diesel, lo que justificó por la menor densidad del mismo, que aumenta el flujo de combustible a través de los orificios (ver directamente [20]). Usta [19], mencionado anteriormente, también aludió a que la mayor viscosidad del biodiesel disminuía las fugas de combustible en la bomba, aumentando pues la cantidad inyectada en el cilindro. Este autor recoge dos artículos donde también se comenta este comportamiento.
- El adelanto del inicio de la combustión con biodiesel (ver apartado 3.3) también puede ser responsable de la recuperación de potencia. En los motores actuales la combustión se encuentra retrasada con el objetivo de disminuir las presiones y temperaturas máximas en la cámara y de esta forma la emisión de óxidos de nitrógeno. Este retraso de la combustión supone una ligera pérdida de rendimiento y, en consecuencia, de potencia. En la medida en la que la combustión con biodiesel se adelanta, se mejora el rendimiento y la potencia obtenida.
- Aunque no se han encontrado referencias al respecto, es creencia popular que la mayor lubricidad del biodiesel (ver capítulo 2) disminuye las pérdidas mecánicas y así la potencia efectiva del motor es más alta. Sólo Ramadhas *et al.* [21], comentado en el apartado 3.2.3, alude a la mayor lubricidad del biodiesel para justificar mayores rendimientos de las mezclas al 5 y 10% de biodiesel.

Por otra parte, y aunque no es lo habitual, algunos autores encuentran diferencias en la forma de las curvas a plena carga con diesel y biodiesel, no sólo en los valores. Carraretto *et al.* [22] ensayaron un motor de seis cilindros a plena carga con un diesel convencional y varias mezclas con biodiesel de colza, soja y girasol al 20, 30, 50, 70, 80 y 100%. Encontraron que la pérdida de potencia con biodiesel puro fue del 3-5%, y que

el par máximo se alcanzaba en el caso del biodiesel a regímenes de giro ligeramente mayores. Los autores mencionaron un artículo en el que se recoge que la mayor velocidad de llama en el caso del biodiesel puede ser responsable de este efecto, si bien no ofrecieron mayor explicación. Otros autores encuentran, sin embargo, que dicha velocidad no es muy diferente con diesel y biodiesel [3]. National Biodiesel Board [23] ensayó a plena carga varios biodiesel (tanto etílicos como metílicos) y comparó la curva con la obtenida para un combustible diesel. El par máximo fue, en promedio, 5% menor con biodiesel, y la curva resultó más plana con biodiesel. Además, y al contrario de lo obtenido por Carraretto *et al.* [22], el par máximo se obtuvo con biodiesel en menores regímenes de giro. Peterson *et al.* [24] ensayaron con diesel y varios biodiesel, tanto etílicos como metílicos, de diferentes materias primas. Encontraron que la pérdida de potencia con los biodiesel era del 4.9% en promedio, y que el par máximo se alcanzaba en menores regímenes de giro.

Algún trabajo encuentra efectos sinérgicos a bajos porcentajes de biodiesel en la mezcla combustible, aunque tampoco este comportamiento es habitual. Silva *et al.* [25] ensayaron a plena carga, variando el régimen, un motor de 6 cilindros y 9.6 litros con diesel de referencia y biodiesel de girasol al 5 y 30%. Las diferencias en par y potencia no fueron grandes, pero la mezcla al 5% parecía incrementar estos valores respecto al diesel, especialmente para mayores valores de régimen de giro. El par y la potencia de la mezcla al 30% eran ligeramente inferiores a los del diesel para todos los regímenes. Graboski *et al.* [26] recogieron un trabajo propio en el que se ensayó biodiesel puro y en mezclas a 1200 rpm y plena carga. Observaron que el par máximo alcanzado disminuía con la adición de biodiesel, pero esta disminución era, en términos relativos, menor para bajos porcentajes de mezcla (Figura 3.1). Los autores concluyeron que el par máximo no se ve significativamente afectado para porcentajes de mezcla de hasta el 35%, y que la pérdida de par para biodiesel puro era del 5.4%. Aunque según los autores este dato era muy similar al esperado según la densidad energética de los combustibles, desde aquí parece menor, en línea con lo expuesto en este apartado.

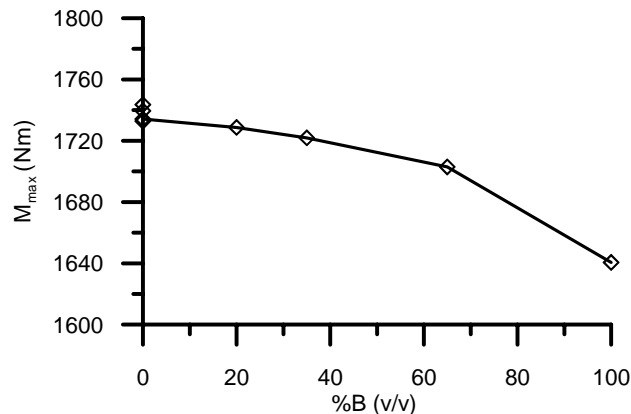


Figura 3.1. Par máximo obtenido por Graboski *et al.* (recogido en [26]) al aumentar el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible.

A modo de resumen, se señalan los siguientes aspectos:

- Siempre que no se solicite potencia máxima al motor, con diesel y biodiesel se pueden obtener los mismos valores con sólo aumentar el consumo de combustible lo necesario para compensar el menor poder calorífico del biodiesel.
- En condiciones de plena carga, la mayoría de trabajos consultados (Figura 3.2) encuentran una disminución de potencia al emplear biodiesel. Esta disminución es menor que la que cabría esperar según el menor poder calorífico del biodiesel en unidades volumétricas. Las menores fugas de combustible en la bomba de

inyección, el adelanto de la combustión y la mayor lubricidad del biodiesel se han manejado como argumentos para justificar esta recuperación de potencia.

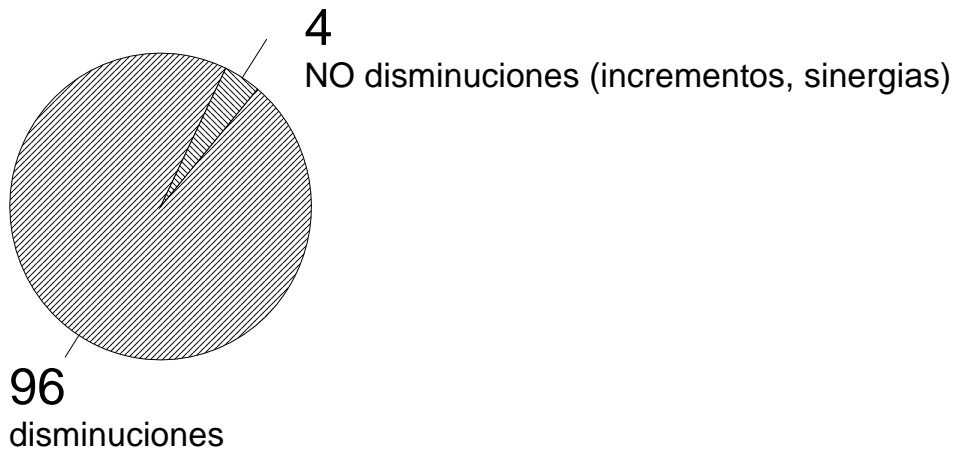


Figura 3.2. Estimación porcentual del número de autores que encuentran disminuciones de la potencia a plena carga con biodiesel.

3.2.2. Consumo específico de combustible.

En un motor de combustión interna alternativo, el consumo específico de combustible se define como el gasto másico de combustible por unidad de potencia efectiva, y puede ser calculado como la inversa del producto del rendimiento efectivo y el poder calorífico inferior del combustible. A igualdad de rendimiento efectivo, y esta es una hipótesis válida entre diesel y biodiesel según el apartado 3.2.3, si el poder calorífico del biodiesel (por unidad de masa) es 14% menor que el del diesel, ver capítulo 2, entonces el consumo específico de combustible con biodiesel se incrementa, aproximadamente, en la misma proporción. En otras palabras, para obtener la misma potencia, el menor contenido energético del biodiesel debe ser compensado con un mayor consumo de combustible en el motor. Consumo específico de combustible, rendimiento y potencia están, por definición, ligados entre ellos, y por tanto se puede extraer la misma información interpretando cualquiera de ellos.

En bibliografía se encuentra que el consumo específico de combustible con combustibles oxigenados, no sólo con biodiesel, es superior al obtenido con diesel, lo cual es totalmente coherente con el menor poder calorífico de estos combustibles oxigenados, tal y como se ha explicado en el capítulo 2. Por ejemplo, Graboski *et al.* [39] ensayaron un ciclo transitorio con diesel convencional y mezclas al 20, 35, 65 y 100% de biodiesel de soja. Encontraron que el consumo específico de combustible seguía una correlación lineal, ecuación (3.1), con el contenido en oxígeno de las mezclas ensayadas, siendo el error estándar de la correlación del 0.8%. Los autores justificaron este comportamiento porque el poder calorífico de las mezclas depende sólo del contenido en oxígeno, al ser la relación C/H prácticamente igual para diesel y biodiesel. Rakopoulos *et al.* [27] recopilaban varios artículos en los que se ensayaban diferentes combustibles oxigenados y otros artículos en los que se ensayaba con el aire de admisión del motor enriquecido en oxígeno. En el primer caso, se medían incrementos de consumo específico de combustible, mayores cuanto menor era el poder calorífico. En el segundo, como era de esperar, no cambiaba el consumo específico de combustible.

$$BSFC = 0.386 + 0.482 \cdot y_{O/f} \quad (3.1)$$

En la Environmental Protection Agency (EPA) [28] recopilaron 39 artículos, hasta 2001, en los que se ensayó biodiesel puro y mezclado con diesel. Limitaron su recopilación a artículos que emplearan motores diesel pesados sin EGR ni post-tratamiento de partículas o NO_x , y ensayados en laboratorio, no en vehículo. Al ajustar los datos de consumo específico de combustible con el porcentaje de biodiesel presente en el combustible se obtuvo la ecuación (3.2), que fue estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95%. Su representación gráfica se muestra en la Figura 3.3, en la que se muestra que, aunque la ecuación utilizada por los autores no fue lineal, los datos podían haber sido ajustados con la misma precisión mediante una ecuación lineal. Este gráfico predice un incremento en el consumo específico de combustible del 9%, aproximadamente, al emplear biodiesel puro, si bien los autores explicaron que el número total de datos fue reducido. Los autores también estimaron el incremento de consumo específico de combustible en unidades volumétricas, que resultó ser del 4.6% con biodiesel puro. Dado que la pérdida de poder calorífico del biodiesel es algo mayor, estas cifras implican una cierta mejora en el rendimiento al usar biodiesel.

$$\frac{BSFC}{BSFC_d} = e^{0.08189 \cdot z_b} \quad (3.2)$$

donde:

$BSFC$, $BSFC_d$: consumo específico de combustible con una mezcla diesel-biodiesel cualquiera y con diesel convencional, respectivamente.

z_b : fracción volumétrica de biodiesel presente en el combustible.

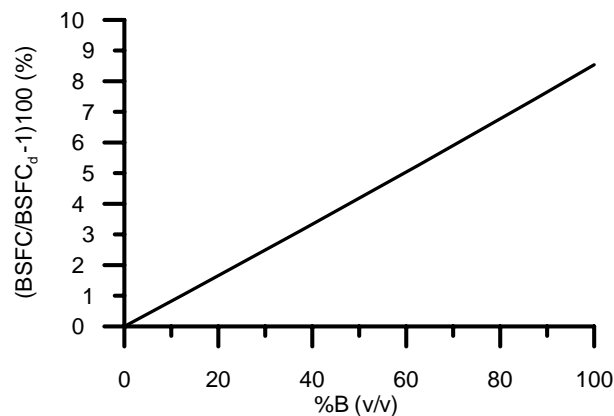


Figura 3.3. Consumo específico de combustible frente a porcentaje de biodiesel, según [28].

En [12] se comentan varios trabajos desarrollados en el SouthWest Research Institute de Estados Unidos en los que, en promedio, se obtuvieron incrementos de consumo específico de combustible al emplear biodiesel. En uno de los trabajos se incrementó el consumo de la mezcla con 20% en biodiesel de soja un 2%, y del biodiesel puro en un 14%. En otro trabajo se obtuvieron mayores incrementos, un 9% con la mezcla de 20% en biodiesel y un 18% con el biodiesel puro. En un tercer trabajo, la mezcla al 20% redujo el consumo específico en un 3%, y el biodiesel puro lo aumentó en un 13%. Estos datos parecen indicar que el error cometido en las medidas y cálculos es mayor cuanto menor es el porcentaje de biodiesel en la mezcla.

Turrio-Baldassarri *et al.* [29] ensayaron el ciclo de trece modos en un motor de 6 cilindros y 7.8 litros con diesel convencional y una mezcla de éste con 20% de biodiesel de colza. El consumo específico de la mezcla fue 2.95% superior, y este resultado fue estadísticamente significativo al 95% de confianza. Hansen *et al.* [30] ensayaron cinco modos de entre los correspondientes al ciclo de 13 modos, en un motor de 6 cilindros y 170 kW, con diesel y biodiesel puro de colza, obteniendo un consumo específico de

combustible superior (14%) en el caso del biodiesel, lo que coincide con la diferencia de poderes caloríficos. Last *et al.* [31] ensayaron el ciclo de 13 modos completo en un motor Navistar pesado de inyección directa con diesel convencional y mezclas al 10, 20, 30, 50 y 100% de biodiesel de soja. Encontraron que el consumo específico de combustible crecía linealmente con el porcentaje de biodiesel en la mezcla, siendo el del biodiesel puro 12.4% superior al del biodiesel.

Alam *et al.* [32] ensayaron en un motor de 5.9 litros e inyección directa un ciclo de 8 modos con dos combustibles diesel (alto y bajo azufre) y sendas mezclas al 20% de un biodiesel de soja. En los ocho modos encontraron un ligero incremento del consumo específico de combustible con las mezclas, aunque las bandas de error fueron relativamente grandes y los autores no cuantificaron este incremento.

Canakci *et al.* [33] y Canakci [34] ensayaron en un motor de 57 kW un solo modo estacionario con diesel, dos biodiesel puros de aceite usado y aceite de soja, y sendas mezclas al 20% de biodiesel. Los autores midieron un incremento del consumo específico del 2.5% aproximadamente para las mezclas al 20%, y del 14% para los biodiesel puros. Un análisis estadístico mostró que la materia prima de origen del biodiesel no era significativa, pero los incrementos de consumo respecto al diesel de referencia sí lo fueron. Los autores justificaron estas diferencias por el menor poder calorífico de las mezclas con biodiesel, y recopilaron tres artículos en los que se veían incrementos de consumo específico del mismo orden del medido por ellos (12-14% con biodiesel puros de diferentes materias primas).

Puhan *et al.* [5] ensayaron a régimen constante cuatro modos estacionarios en los que se variaba la presión media efectiva. Utilizaron un diesel convencional y un éster etílico procedente de *mahua oil* (aceite usado en India), y encontraron que el consumo específico de combustible fue superior en el caso del biodiesel, aunque los autores no lo cuantificaron. Sin embargo, los autores justificaron estos resultados por la diferencia de densidad entre los combustibles. Esta explicación es errónea. Puesto que los modos ensayados se definían por su régimen de consigna y su presión media efectiva, no posición del acelerador, las diferencias observadas se debían al menor poder calorífico del biodiesel.

Senatore *et al.* [7] ensayaron seis modos estacionarios en un motor de 1.9 litros e inyección directa, con diesel convencional y biodiesel puro de colza. Encontraron que el consumo específico de combustible era mayor con biodiesel, y este incremento era muy similar a la diferencia de poderes caloríficos. Armas *et al.* [3] ensayaron cinco modos estacionarios con diesel convencional y dos mezclas de biodiesel de aceite usado al 30%. Estos autores encontraron que el consumo específico de combustible de las mezclas era superior al del diesel de referencia en aproximadamente la misma proporción en que su poder calorífico era inferior (4.5%). Tsolakakis [6] ensayó en un motor monocilíndrico tres modos estacionarios con diesel y biodiesel puro procedente de aceite de colza. Encontró que el consumo específico de combustible fue 10-13% superior en el caso del biodiesel, y lo justificó por su menor poder calorífico.

Yücesu *et al.* [11] ensayaron a plena carga y varios regímenes de giro un combustible diesel convencional y un biodiesel procedente de aceite de algodón. Encontraron que el consumo específico de combustible era 3-8% superior con biodiesel, y justificaron que se debía al menor poder calorífico del biodiesel y a las diferencias de densidad.

Monyen *et al.* [35] ensayaron en dos modos estacionarios (mismo par y régimen de giro) en un motor de 4.5 litros, con diesel y dos biodiesel procedentes de aceite de

soja (uno de ellos oxidado hasta alcanzar un índice de peróxidos de 340 meq/kg), tanto puros como mezclados al 20% con el diesel de referencia. El incremento de consumo específico de combustible fue aproximadamente lineal, siendo con biodiesel puro del 15.1%, en el caso del biodiesel oxidado, y del 13.8%, en el caso del biodiesel sin oxidar. Los autores atribuyeron estas pequeñas diferencias entre ambos biodiesel al menor poder calorífico del biodiesel oxidado (ver capítulo 2). Monyen *et al.* [35] recogieron en su artículo un trabajo realizado por MacDonald *et al.*, quienes encontraron incrementos del consumo específico de combustible con biodiesel de soja del 13-14%.

Otros trabajos presentan resultados que difieren, en mayor o menor medida, de los anteriores. Haas *et al.* [36] ensayaron dos biodiesel puros y en mezclas al 20% con diesel convencional en un motor de seis cilindros e inyección directa. La composición elemental de los biodiesel fue muy similar, pero no así su grado de saturación. Encontraron que la saturación no era significativa, y que el incremento de consumo específico de combustible era, aproximadamente, del 18% con los biodiesel puros respecto al gasóleo de referencia, algo superior a lo encontrado por los autores presentados anteriormente. Lin *et al.* [10] ensayaron con motores de 2.8 litros e inyección directa un diesel convencional y biodiesel de palma, tanto puro como mezclado al 20%. Encontraron que el incremento de consumo específico de combustible fue del 16.7 y 3.27%, respectivamente. Se debe señalar que los ensayos se hicieron en tres motores, uno por cada combustible, de la misma marca, modelo y características, aunque los autores matizaron que existían pequeñas diferencias entre los mismos, que no explicaron.

Kaplan *et al.* [8], ya comentado en el apartado 3.2.1, ensayaron tres grados de carga (incluyendo plena carga) variando régimen de giro, con diesel y biodiesel puro de girasol. El consumo específico de combustible fue mayor con biodiesel, pero los autores no cuantificaron esta diferencia. Aunque en el texto no está explicado, en el *abstract* se dice, literalmente, que el consumo de combustible es mejor con biodiesel. Posiblemente los autores se referían al rendimiento efectivo, pero en todo caso no está bien expresado. También se menciona que la mejora en consumo específico es responsable de la ligera disminución de hollín con biodiesel, lo cual de nuevo no es correcto. Quizá una mejora en el rendimiento puede ser reflejo de una combustión más limpia y eficaz, pero se trata del rendimiento, no del consumo específico.

Silva *et al.* [25] ensayaron el ciclo de trece modos en un motor de seis cilindros y 9.6 litros, y encontraron que el consumo específico de combustible, en unidades volumétricas, fue aproximadamente el mismo con diesel convencional y dos mezclas con 5 y 30% de biodiesel de girasol. Dorado *et al.* [37] ensayaron un ciclo compuesto de ocho modos en un motor de 2.5 litros y tres cilindros con gasóleo convencional y biodiesel puro de aceite de oliva usado en fritura. Los autores encontraron que incrementos del consumo específico de combustible de hasta el 8.5% con biodiesel, pero sorprendentemente un análisis estadístico de los datos reveló que no había diferencias significativas entre diesel y biodiesel, según los autores.

Finalmente, y aunque no es nada habitual, también es posible encontrar en bibliografía disminuciones del consumo específico de combustible al emplear biodiesel y sus mezclas. Agarwal *et al.* [38] ensayaron diesel y varias mezclas de biodiesel de lino, en un motor monocilíndrico. Estos autores mantuvieron constante el régimen de giro y variaron la presión media efectiva, que fue la misma para todos los combustibles. En general, el consumo específico de combustible fue superior con diesel convencional, especialmente a baja carga.

Como resumen de este apartado cabe mencionar dos aspectos:

- La inmensa mayoría de autores (Figura 3.4) encuentran un incremento del consumo específico de combustible cuando el motor es alimentado con biodiesel, siendo este incremento lineal con el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible. En la mayoría de casos, este incremento de consumo específico de combustible en unidades másicas es aproximadamente del 14%, y del 9% en unidades volumétricas, que coincide en ambos casos con el menor poder calorífico del biodiesel.

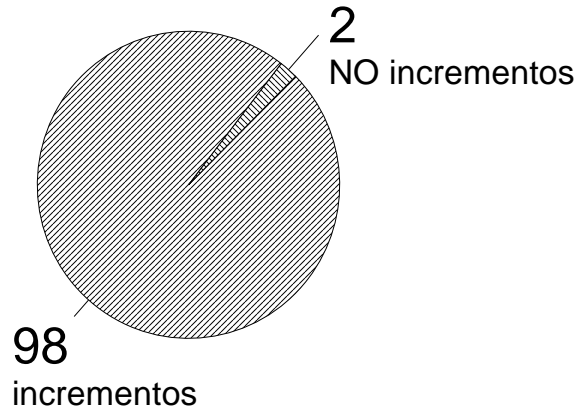


Figura 3.4. Estimación porcentual de número de autores que encuentran incrementos de consumo específico con biodiesel.

- Puesto que la medida de consumo específico de combustible es relativamente fácil de realizar, y la precisión de los equipos disponibles en el mercado es muy alta, cabe sospechar que los trabajos en los que no se detecta tal incremento de consumo (o pérdida de potencia) adolecen de baja calidad en la instrumentación utilizada o de procedimientos y metodologías de ensayo poco adecuados.

3.2.3. Rendimiento efectivo.

El rendimiento efectivo se define como el cociente entre la potencia efectiva desarrollada por el motor y el producto del gasto másico de combustible y su poder calorífico inferior. La inversa del rendimiento efectivo es el consumo específico de energía. Este parámetro es más adecuado que el consumo específico de combustible para comparar diferentes combustibles [13], ya que tiene en cuenta el trabajo realizado por el motor (trabajo de “salida”) en relación con el contenido energético del combustible (energía de “entrada”).

La mayoría de los autores comentados a continuación coinciden en señalar que el rendimiento efectivo es el mismo con diesel o biodiesel. Graboski *et al.* [39] ensayaron un ciclo transitorio con diesel convencional y mezclas al 20, 35, 65 y 100% de biodiesel de soja. Encontraron que el rendimiento efectivo del motor fue el mismo con diesel y todas las mezclas de biodiesel, incluido el puro, y por tanto el consumo específico de combustible podía calcularse directamente a partir del poder calorífico del mismo. Estos mismos autores presentaron un trabajo muy completo en Graboski *et al.* [40], donde estudiaron el efecto que las propiedades y la composición del biodiesel podían tener sobre las emisiones y el rendimiento de un motor de 11.1 litros y 254 kW. Probaron varios biodiesel procedentes de diferentes materias primas, además de ésteres puros (aunque su pureza no era del 100%, y variaba según la muestra), en un motor diesel de 11.1 litros y 254 kW según el ciclo transitorio para motores pesados 40 CFR Part 86 subpart N. Los resultados obtenidos por [40] mostraron que el consumo específico de energía, es decir, el rendimiento efectivo, fue el mismo en todos los ensayos, y las pequeñas diferencias no fueron estadísticamente significativas. Ni la

materia prima, ni la longitud de cadena ni el grado de saturación fueron estadísticamente significativos.

Los mismos autores, Graboski *et al.* [26], realizaron una recopilación en la que incluyeron biodiesel de diferentes materias primas, puros y en mezclas, incluyendo ésteres metílicos, etílicos y butílicos. El rendimiento efectivo del motor no dependía del combustible empleado.

Shaheed *et al.* [17] ensayaron a plena carga un motor monocilíndrico con diesel convencional y biodiesel puro de aceite de algodón. La potencia desarrollada por el motor fue aproximadamente la misma, con independencia del combustible, y el rendimiento efectivo también lo fue.

Canakci *et al.* [33] y Canakci [34] ensayaron un modo estacionario con diesel y dos biodiesel de aceite usado y aceite de soja, respectivamente, puros y mezclados con el diesel de referencia al 20%. Los autores obtuvieron el mismo rendimiento efectivo (o consumo específico de energía) para los cinco combustibles. Las diferencias fueron muy pequeñas, menores al 0.5%, y no fueron estadísticamente significativas. Según los propios autores y en vista de este resultado, el motor era igualmente capaz, con diesel o biodiesel, de convertir la energía química del combustible en energía mecánica. Otros tres trabajos mencionados por los autores, con distintos motores, mostraban que el rendimiento era el mismo con diesel convencional, biodiesel y sus mezclas.

Senatore *et al.* [7] ensayaron seis modos estacionarios con diesel convencional y biodiesel puro de colza. Representaron todos los valores de consumo específico de energía y buscaron la curva de ajuste para diesel y biodiesel. Aunque la curva de consumo específico de energía del biodiesel era ligeramente inferior (mayor rendimiento) a la del diesel, los autores concluyeron que no era significativo y, por tanto, el rendimiento era el mismo con ambos combustibles. Armas *et al.* [3] ensayaron cinco modos estacionarios en un motor de 2.2 litros e inyección directa con diesel convencional y dos mezclas de biodiesel de aceite usado al 30%, resultando que el rendimiento efectivo apenas varió con el tipo de combustible.

Hamasaki *et al.* [41] ensayaron cuatro modos estacionarios con el mismo régimen de giro y distinta presión media efectiva, en un motor monocilíndrico. Como combustibles emplearon tres biodiesel procedentes de aceites usados (con índices de acidez de 0.33, 0.58 y 0.90). El rendimiento efectivo del motor no sufrió variación alguna en ninguno de los modos ensayados.

Tsolakis [6] empleó en sus ensayos un motor monocilíndrico alimentado con diesel convencional y biodiesel puro de colza. Ensayó tres modos estacionarios en los que midió mayor consumo específico de combustible en el caso del biodiesel (ver apartado 3.2.2) pero idéntico rendimiento efectivo. Monyen *et al.* [35] ensayaron en dos modos estacionarios (mismo par y régimen de giro) en un motor de cuatro cilindros y 4.5 litros, con diesel y dos biodiesel procedentes de aceite de soja (uno de ellos oxidado hasta alcanzar un índice de peróxidos de 340 meq/kg), tanto puros como mezclados al 20% con el diesel de referencia. El rendimiento efectivo del motor no dependió del combustible empleado, y no observaron diferencias entre ambos biodiesel. Recogieron en su artículo otros dos trabajos que tampoco encontraban variación del rendimiento con el porcentaje de biodiesel.

Puhan *et al.* [5] ensayaron a régimen constante y variando la presión media efectiva, en un motor monocilíndrico de inyección directa. Emplearon en sus ensayos diesel convencional y un éster etílico procedente de *mahua oil*. Representaron

gráficamente tanto el consumo específico de energía como el rendimiento efectivo, y desde aquí se interpreta claramente que no hubo diferencias entre diesel y biodiesel. Sin embargo, los autores trataron de explicar, sin acierto, las pequeñas diferencias. Según ellos, al aumentar la carga el consumo específico de energía con diesel y biodiesel se iguala, e incluso en el modo de más alta carga el biodiesel dio menor consumo. Los autores lo justificaron, literalmente, por el efecto combinado de densidad y poder calorífico. En la gráfica de rendimiento efectivo (la inversa del consumo específico de energía) los autores explicaron que el rendimiento en el punto de mayor carga fue de 26.36 y 26.42% con diesel y biodiesel, respectivamente, y que esta pequeña diferencia se debía a la composición química del biodiesel, que mejora la combustión.

Sahoo *et al.* [42] ensayaron varias mezclas de biodiesel procedente de *polanga oil* (cultivo tropical común en India, Malasia, Indonesia y Filipinas) en un motor monocilíndrico de inyección directa. Los autores concluyeron que el rendimiento del motor era independiente del combustible a alta carga, y mejoraba ligeramente con biodiesel a baja carga. Sin embargo, sus resultados mostraron mucha dispersión por lo que estas diferencias no parecen significativas.

Interesante es el cálculo realizado por Dorado *et al.* [37]. Estos autores no trabajaron con el rendimiento efectivo, sino con la eficiencia neta de la combustión, basada en la diferencia relativa de energías en el combustible y en el gas de escape. Para más detalle sobre las fórmulas y cálculos empleados, puede consultarse el propio artículo [37]. Al alimentar un motor de tres cilindros, 34 kW e inyección directa con diesel y biodiesel puro procedente de aceite de oliva usado en ocho modos de funcionamiento, la eficiencia de la combustión mostró pequeños incrementos y decrementos al comparar combustibles, pero no fueron estadísticamente significativos. Canakci [43] trabajó con ambos, eficiencia de la combustión y rendimiento efectivo, y obtuvo que ambos parámetros no dependían del tipo de combustible.

También es posible encontrar en bibliografía trabajos en los que el rendimiento efectivo parece aumentar con biodiesel [8][12][38] o disminuir [10][44]. Kaplan *et al.* [8] ensayaron a plena carga y otros dos grados de carga, variando el régimen de giro, con diesel y biodiesel puro de girasol. La pérdida de potencia fue del 5-10% según los modos. Los autores explicaron que al ser el poder calorífico del biodiesel 10% menor que el del diesel (se referirían al volumétrico, pero no está explicado), entonces la combustión con biodiesel se mejora (se referirían al rendimiento, pero de nuevo no está explicado ni hay gráficas). En todo caso, para asegurarlo lo ideal habría sido cuantificar el incremento de consumo específico con biodiesel, pero aunque muestran su gráfica y en ella se observa un incremento, los autores no lo cuantificaron. En [12] se asegura que, en general, la eficiencia de la combustión es mayor con biodiesel mezclado al 20% que con diesel convencional, y ello compensa las diferencias de poder calorífico. Los autores no ofrecen bibliografía ni resultados propios para apoyar esta afirmación, que en todo caso no parece muy fiable. Además, en este mismo trabajo se habla de incrementos de consumo específico de combustible con biodiesel (ver apartado 3.2.2). Agarwal *et al.* [38] encontraron que el rendimiento efectivo del motor era mejor con biodiesel. Estos autores ensayaron con diesel y varias mezclas de biodiesel procedente de aceite de lino, en varios modos estacionarios con un motor monocilíndrico de 4 kW, resultando que el rendimiento efectivo de las mezclas era superior al del diesel de referencia, especialmente a baja carga. El centrado de la combustión y la lubricidad del biodiesel [21] podrían ser utilizados para justificar una ligera mejora del rendimiento en la misma medida en que han sido manejados en bibliografía para justificar una cierta recuperación de potencia con biodiesel (ver apartado 3.2.1). Al contrario que los autores mencionados

anteriormente, Yamane *et al.* [44] y Lin *et al.* [10] encontraron peor rendimiento con biodiesel. Yamane *et al.* [44] ensayaron un motor monocilíndrico de inyección directa en dos regímenes de giro y variando el grado de carga. Con uno de los biodiesel puros ensayados, procedente de aceite de maíz usado, encontraron que el rendimiento efectivo era menor que con diesel. Sin duda se debió a que el extremadamente alto poder calorífico inferior de dicho biodiesel, 42.3 MJ/kg, fue un error de medición. Lin *et al.* [10] ensayaron con motores de 2.8 litros e inyección directa un diesel convencional y biodiesel de palma, tanto puro como mezclado al 20%. Según los autores, el consumo específico de energía fue mayor con biodiesel (1.28% con biodiesel puro y 2.21% con la mezcla al 20%). El hecho de que estos valores sean pequeños, y que el consumo específico de energía sea mayor con la mezcla al 20% que con diesel o biodiesel puro hacen pensar que estas diferencias no fueron significativas.

Finalmente, algunos autores encuentran sinergias positivas con el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible. Labeckas *et al.* [45] ensayaron varios modos estacionarios en un motor de 4.75 litros e inyección directa. Como combustibles emplearon diesel convencional y mezclas al 5, 10, 20, 35 y 100% de biodiesel de colza. Al representar el rendimiento efectivo frente al contenido de biodiesel, las curvas parecían tener un máximo relativo y absoluto para las mezclas de 5 y 10% de biodiesel. Ramadhas *et al.* [21] ensayaron con un régimen de giro constante (1500 rpm) y variando el grado de carga un motor monocilíndrico de 5.5 kW empleando como combustibles gasóleo convencional y mezclas al 10, 20, 50, 75 y 100% de biodiesel procedente de un aceite de la India, *rubber seed oil*. De manera general, sus resultados mostraron que el rendimiento efectivo de las mezclas al 10 y 20% era superior al del diesel, y el del resto de mezclas inferior. El mayor rendimiento de los bajos porcentajes de biodiesel fue explicado por los autores por el incremento de lubricidad de sendas mezclas. No obstante, en el punto de mayor carga el rendimiento de la mezcla al 10% de biodiesel fue un 25% superior al del diesel, lo cual resta credibilidad a los resultados obtenidos por estos autores. Por el contrario, Murillo *et al.* [13] encontraron que el rendimiento efectivo a plena carga de mezclas al 10, 30 y 50% de biodiesel procedente de aceite usado era menor que el del diesel de referencia, mientras que el rendimiento del biodiesel puro fue mayor.

Como resumen de este apartado se señala que:

- La mayoría de los trabajos (Figura 3.5) encuentran que el rendimiento efectivo del motor funcionando con diesel, biodiesel o sus mezclas es el mismo. El motor es, por tanto, igualmente capaz de funcionar con diesel y biodiesel, y el incremento de consumo específico de combustible con biodiesel se debe exclusivamente al menor poder calorífico de éste y en ningún caso a un peor rendimiento en el motor.

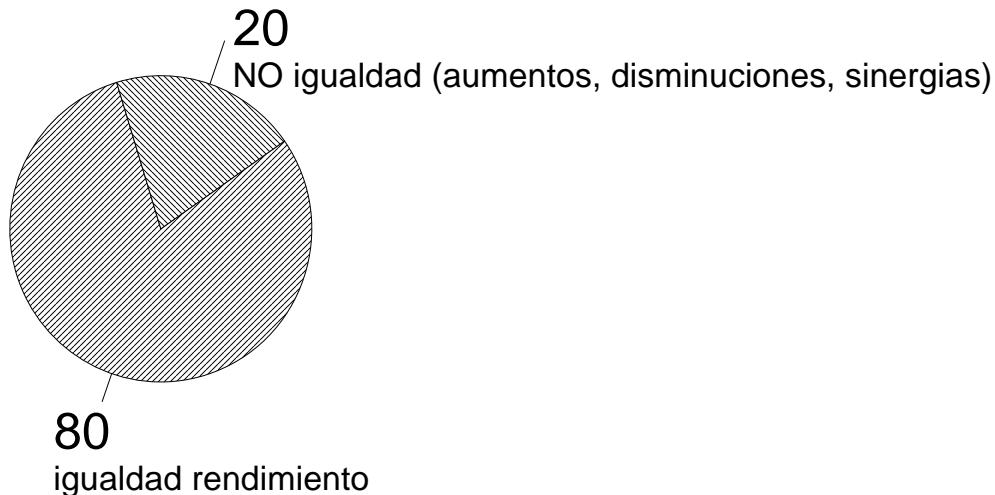


Figura 3.5. Estimación porcentual del número de autores que encuentran el mismo rendimiento efectivo del motor alimentado con diesel o biodiesel.

- Algunos trabajos encuentran mejoras del rendimiento con biodiesel, e incluso sinergias positivas con bajos porcentajes de mezcla. Aunque ocasionalmente se citan las menores pérdidas mecánicas debido a su mayor lubricidad, probablemente el avance de la combustión con biodiesel sea responsable de estos incrementos, que en todo caso son muy pequeños.

3.3. DIAGNÓSTICO DE LA COMBUSTIÓN.

La técnica más usada para el diagnóstico del proceso de combustión en motores se basa en el análisis de la curva de presión instantánea en el cilindro mediante modelos termodinámicos de diagnóstico [1]. En términos generales, el proceso de combustión diesel con biodiesel tiene las mismas fases que el de combustión con gasóleo convencional, por lo que las curvas de presión, liberación de calor y tasa de inyección obtenidas son muy similares [1]. Sólo existen pequeñas diferencias, por ejemplo, con el ángulo de inicio de la inyección e inicio de la combustión, que son comentadas en el presente apartado, y que pueden afectar a la formación de emisiones contaminantes, principalmente NO_x , tal y como se explica ampliamente en el apartado 3.4.1.

La mayoría de los autores encuentran un adelanto de la inyección y de la combustión con biodiesel, además de un menor tiempo de retraso [1][32][43][46][47]. El adelanto de la inyección se explica mayoritariamente por las diferentes propiedades físicas de diesel y biodiesel [6][32][44][46][47], tal y como se detalla en este apartado, si bien cabe señalar que las propiedades físicas del biodiesel sólo justifican un adelanto de la inyección en sistemas de inyección PLN (*pump-line-nozzle*), donde el incremento de presión generado por la bomba se transmite hacia los inyectores a través de líneas de alta presión. No obstante, en sistemas donde el proceso de inyección no ocurre de esta forma (*common rail* o inyector-bomba) otros efectos comentados en este apartado pueden justificar igualmente un adelanto de la inyección con biodiesel. Por su parte el menor tiempo de retraso se justifica por el mayor número de cetano del biodiesel [1][32][43][46][48].

Lapuerta *et al.* [1] recogen en su revisión un trabajo desarrollado en la Universidad Politécnica de Madrid, en el que se ensayaron diesel convencional y biodiesel metílico de girasol mezclados en distintas proporciones en un motor monocilíndrico con sistema de inyección PLN. Se encontró que el ángulo de presión máxima disminuía (se alcanzaba antes) con la concentración de biodiesel y que la presión máxima de combustión aumentaba con el porcentaje de biodiesel, hasta un 6.5%

con biodiesel puro. En otras palabras, la combustión se adelantaba al emplear biodiesel, lo cual también fue observado en las curvas de liberación de calor. Al examinar las curvas de levantamiento de aguja, los autores encontraron que la inyección se adelantaba unos 2 °CA con biodiesel puro. El tiempo de retraso disminuyó en torno al 13% con biodiesel puro respecto al gasóleo. La duración de la combustión fue aproximadamente la misma para todos los combustibles. Autores del mismo grupo, Lapuerta *et al.* [47], realizaron ensayos propios en un motor policilíndrico de inyección indirecta y sistema de inyección PLN con diesel convencional, biodiesel puro de cardo, y dos mezclas al 25% con biodiesel de cardo y de girasol, respectivamente. El inicio de la inyección se adelantó con el porcentaje de biodiesel, debido a la mayor viscosidad del combustible y/o menor compresibilidad. Un avance similar se observó en el inicio de la combustión, que condujo a mayores presiones y temperaturas pico, que según los autores podía justificar un incremento de NO_x y disminución de hollín con biodiesel.

Monyem [46] ensayaron en un motor de cuatro cilindros e inyección directa con diesel convencional, dos biodiesel (variando su grado de oxidación, medido con el índice de peróxidos) y dos mezclas con 20% de biodiesel. Probaron con diferentes configuraciones en la bomba de inyección (inyección PLN), y para todas ellas encontraron que el inicio de la inyección se adelantaba con los biodiesel. Por ejemplo, a plena carga, este adelanto fue de 2.3 °CA en el caso de los biodiesel puros, sin que hubiese diferencia según su grado de oxidación, y de 0.25-0.75 °CA en el de las mezclas. Los autores lo justificaron por las diferentes propiedades físicas de los combustibles, principalmente viscosidad, módulo de *bulk* (definido en el capítulo 2) y velocidad del sonido. En estas mismas condiciones, el inicio de la inyección se adelantaba 3.3 °CA con biodiesel oxidado, y 2.3 °CA con biodiesel sin oxidar, respecto al diesel de referencia. Este mayor adelanto con biodiesel oxidado se debió al número de cetano del mismo, 73, muy elevado debido a la presencia de peróxidos (ver capítulo 2).

Alam *et al.* [32] ensayaron en un motor de seis cilindros, turboalimentado y de inyección directa con sistema de inyección PLN, dos combustibles diesel (alto y bajo azufre) y dos mezclas de ambos con 20% de biodiesel procedente de aceite de soja. Los autores realizaron el diagnóstico de la combustión en cuatro modos estacionarios, dos en alta carga y dos en baja carga. Las mezclas con biodiesel adelantaron la inyección respecto de sus gasóleos de referencia, especialmente en los dos modos de alta carga. Además, este adelanto fue más notable cuando se comparaba la mezcla de biodiesel con el gasóleo de bajo contenido en azufre. Los autores observaron que el inicio de la inyección correlacionaba con la densidad de los combustibles, de tal forma que cuanto mayor era la densidad, antes se iniciaba la inyección. La densidad, también según los propios autores, correlaciona con el módulo de *bulk*, responsable de las diferencias observadas en el inicio de la inyección al comparar los cuatro combustibles. El inicio de la combustión, según se observa en sus gráficas de liberación de calor, se adelantaba con las mezclas de biodiesel aún más de lo que lo hizo la inyección, debido según los autores al mayor número de cetano de éstas. Además, los autores señalaron que la fracción de combustión en premezcla correlacionaba con el número de cetano de los combustibles, siendo mayor aquélla en el diesel de alto azufre, y menor en la mezcla de biodiesel con diesel de bajo azufre.

Shaheed *et al.* [17] ensayaron un motor monocilíndrico de inyección directa e inyección PLN a plena carga con diesel y biodiesel puro de aceite de algodón. Representaron la presión máxima alcanzada en la cámara, que fue menor con biodiesel. Aunque los autores no lo explicaron, posiblemente se debió al menor poder calorífico y

menor potencia del biodiesel. Por la misma razón se observó menor cantidad de calor liberado en las curvas de ley de liberación de calor. El inicio de la combustión resultó ligeramente anterior con biodiesel, pero al no tener también el inicio de la inyección no se pudo concluir si se debía a una inyección más temprana con biodiesel y/o un menor tiempo de retraso.

Lee *et al.* [48] ensayaron en un motor monocilíndrico equipado con *common rail*, manteniendo fijo el inicio de la inyección y la masa de combustible inyectada, con diesel convencional y mezclas al 10, 20, 30 y 40% de dos biodiesel procedentes de aceite de arroz y soja, respectivamente. Los autores comprobaron que la velocidad media de inyección, medida en masa de combustible inyectado en la unidad de tiempo, era menor al aumentar el porcentaje de biodiesel, debido según los autores a que la mayor viscosidad de las mezclas aumentaba la fricción entre el combustible y las superficies del sistema de inyección. La ley de liberación de calor mostraba un adelanto del inicio de la combustión con los biodiesel, debido según los autores al mayor número de cetano. Por la misma razón, y por el contenido en oxígeno de la molécula de biodiesel que favorece la combustión, la presión máxima alcanzada en la cámara era también mayor. Tsolakis [6] también ensayó un motor monocilíndrico, pero con sistema de inyección PLN (*pump-line-nozzle*, bomba en línea), con diesel convencional y biodiesel puro de colza, en tres modos estacionarios. Encontró que la combustión se adelantaba con biodiesel, a pesar de que el número de cetano de los dos combustibles fue el mismo. El autor lo justificó por un posible adelanto de la inyección con biodiesel, aunque no la midió, debido a su mayor viscosidad y velocidad del sonido y a su menor compresibilidad.

Szybist *et al.* [49] ensayaron en un motor monocilíndrico de inyección directa con sistema de inyección PLN, y tres distintos valores de consigna para el inicio de la inyección. Emplearon como combustibles un diesel convencional y un biodiesel de colza, puro y al 20%. En todos los casos encontraron que el incremento de presión en la línea de inyección y la apertura del inyector se producía antes con los biodiesel, 0.1-0.3 °CA en el caso de la mezcla al 20% y 1-1.2 °CA en el del biodiesel puro. Los autores justificaron este comportamiento por el mayor módulo de *bulk* del biodiesel.

Scholl *et al.* [50] ensayaron diesel convencional y biodiesel puro de soja en un motor de cuatro cilindros, inyección directa y sistema de inyección PLN. Ensayaron a régimen constante y variando tres parámetros, a saber, presión media efectiva, inicio de la inyección consigna en la bomba y diámetro de orificio en los inyectores. No pudieron obtener conclusiones acerca de la presión máxima de combustión y el gradiente de presión máximo: en unos casos era mayor con biodiesel, en otros ocurrió al contrario. Tan sólo el tiempo de retraso parecía ser menor con el biodiesel, y también la fracción de combustión premezclada. Los autores no midieron el número de cetano de los combustibles, pero recogieron los datos proporcionados por otro autor según los cuales el número de cetano del diesel era superior. Si esto es así, los menores tiempos de retraso obtenidos por Scholl *et al.* [50] son difíciles de justificar. Muy parecidos fueron los resultados obtenidos por Zhang *et al.* [51], quienes ensayaron tres ésteres de soja (dos metílicos, uno de ellos sometido a un proceso de winterización, y uno isopropílico) mezclados al 20 y 50% con un diesel convencional, que además se ensayó puro. Encontraron que la presión máxima de combustión y el ángulo de presión máxima no dependían del combustible. El tiempo de retraso y la fracción de combustión en premezcla fueron menores al aumentar el porcentaje de biodiesel, sin aparente dependencia de si se trataba de ésteres metílicos o isopropílicos. Los autores justificaron la menor fracción de combustión premezclada por el mayor número de cetano de los

biodiesel y su menor volatilidad. También Choi *et al.* [52] encontraron menor tiempo de retraso con mezclas al 20 y 40% de éster metílico de soja comparadas con diesel de referencia, siendo este comportamiento más acusado a alta carga.

Otros autores no ensayan experimentalmente, pero simulan modelos del sistema de inyección y obtienen conclusiones muy similares a las ya descritas. Kegl [53] simuló un sistema de inyección con bomba en línea (sistema PLN) en el que tuvo en cuenta varias propiedades del combustible. Al comparar diesel con biodiesel, puro y en diferentes porcentajes de mezcla, resultó que la inyección se adelantaba al aumentar el porcentaje de biodiesel. El autor comprobó que tal adelanto se debía al mayor módulo de *bulk* y velocidad del sonido, y al menor volumen de vapor formado en el sistema de inyección. Además, Kegl [53] estudió la cantidad de combustible que es inyectado en cada una de las fases de la inyección, resultando que la cantidad de combustible inyectado en las fases inicial y final, levantamiento y cierre, era menor con biodiesel. Según el autor, dichas fases son responsables de la emisión de NO_x y hollín, respectivamente, por lo que el biodiesel ofrecía un alto potencial para la reducción de estos contaminantes. Chico [54] simuló un sistema de inyección provisto en el motor Nissan YD22 de inyección directa con bomba rotativa Bosch VP44 (sistema PLN). Validó su modelo con un combustible diesel de referencia y cuatro biodiesel puros, de diferentes orígenes. Concluyó que la presión de inyección no variaba con el tipo de combustible, y que los biodiesel adelantaban el inicio de la inyección. La variable que más influía en este adelanto era el módulo de *bulk*. La mayor viscosidad dinámica del biodiesel no tenía influencia sobre el inicio de la inyección, mientras que la densidad sí la tenía, aunque en menor medida que el módulo de *bulk*, y en el sentido de retrasar ligeramente la inyección con los biodiesel. Yamane *et al.* [44] modelaron un sistema de inyección PLN en el que tuvieron en cuenta el módulo de *bulk* de los combustibles (diesel y biodiesel puro) y su viscosidad, y compararon estos cálculos con los resultados experimentales obtenidos en un motor monocilíndrico equipado con el mismo sistema de inyección. El modelo se probó a tres temperaturas, y mostró un adelanto de la inyección con biodiesel cuando la temperatura era de 293 y 313 K, pero no cuando era de 353 K. Los autores lo justificaron porque el módulo de *bulk* del biodiesel es superior al del diesel si la temperatura es de 293 o 313 K, pero los módulos se igualan a 353 K. Los ensayos experimentales, en los que los autores estimaron que la temperatura del combustible en el sistema de inyección era de 313-323 K, mostraron un adelanto de la inyección con biodiesel.

En los últimos años, también se ha encontrado una justificación adicional al adelanto de la inyección con biodiesel en motores controlados electrónicamente, ya equipen sistemas de inyección PLN, inyector-bomba o *common rail*. Dicha explicación se basa en una inyección más temprana con biodiesel debido a la mayor cantidad de combustible inyectada (para compensar su menor poder calorífico respecto del diesel convencional). En este sentido es muy interesante el trabajo realizado por Tat [20]. Este autor estudió la inyección y combustión en un motor diesel de inyección directa con bomba rotativa (sistema PLN), empleando un combustible diesel y dos biodiesel procedentes de aceites usados y aceite de soja, respectivamente. En lo que a la inyección se refiere, realizó ensayos a 1400 rpm y variando el grado de carga. Para medias y altas cargas (presión media efectiva entre 5 y 11 bar), el inicio de la inyección se adelantaba al aumentar la carga, con independencia del combustible, y era anterior con biodiesel, debido a la mayor cantidad de combustible inyectada para conseguir el mismo modo de funcionamiento. Por ejemplo, para una presión media efectiva de 7.67 bar, el inicio de la inyección con biodiesel se adelantaba 1.34 °CA. Contrariamente, en bajas cargas

(presión media efectiva entre 2 y 5 bar) el inicio de la inyección era anterior con diesel, debido a que el sistema de avance de la inyección a baja carga en la bomba de inyección entraba en funcionamiento antes con diesel que con biodiesel. En concreto, a 1400 rpm y con combustible diesel, este sistema empezaba a adelantar la inyección cuando la presión media efectiva era de 5 bar, aproximadamente, mientras que con biodiesel lo hacía a 3 bar. Al comparar no a igual presión media efectiva, sino a igual volumen de combustible inyectado, el adelanto de la inyección con biodiesel, en medias y altas cargas, era más reducido. En concreto, para un volumen de combustible inyectado correspondiente aproximadamente a la misma presión media efectiva mencionada anteriormente, el adelanto de la inyección con biodiesel fue de 0.68 °CA. Tat [20] concluyó que el adelanto de la combustión con biodiesel a igualdad de combustible inyectado se debía a las diferentes propiedades físicas del biodiesel, principalmente a su menor compresibilidad y mayor velocidad del sonido, aunque también la densidad y viscosidad podían ser responsables de parte de este adelanto. A presión ambiente y 21 °C, el biodiesel resultó 23% menos compresible, y su velocidad del sonido un 6% mayor. Por otra parte, la diferencia de los valores obtenidos al comparar a igualdad de presión media efectiva y volumen inyectado ($1.34 - 0.68 = 0.66$ °CA) se debía al adelanto debido al control electrónico ejercido por la ECU. Los mapas de inyección implementados son tales que al aumentar la cantidad de combustible inyectado, y esto es necesario con biodiesel debido a su menor poder calorífico, la inyección se adelanta.

Tat [20] también estudió el ángulo de inicio de la combustión, resultando que con biodiesel era 2.38 °CA anterior que con diesel, en la condición de 7.67 bar de presión media efectiva. Por tanto, el ángulo de retraso con biodiesel era 1.04 °CA ($2.38 - 1.34$) menor, debido a su mayor número de cetano. Esto fue confirmado con un análisis de la ley de liberación de calor, que mostró menor cantidad de combustión premezclada con biodiesel.

En otro trabajo, este mismo autor (Tat *et al.* [55]) profundizó en el efecto de las propiedades físicas del biodiesel sobre el inicio de la inyección, diferenciando entre distintos sistemas de inyección. Realizaron medidas de la velocidad del sonido y módulo de *bulk* a distintas presiones y temperaturas, resultando en un aumento de ambos con biodiesel. La Figura 3.6 muestra estos valores para ésteres puros en función de su longitud de cadena y grado de saturación. Los autores explicaron en su trabajo que en sistemas de inyección con bomba convencional, líneas de alta presión e inyectores, el inicio de la inyección se ve afectado tanto por la velocidad del sonido del combustible (debido a la longitud de las líneas de alta presión) como por su compresibilidad (debido a que el volumen de líquido presurizado es relativamente grande). En estos sistemas es, pues, donde el efecto del biodiesel sobre la inyección es más acentuado. Los sistemas de inyección del tipo inyector-bomba son poco sensibles a la velocidad del sonido porque no hay líneas de alta presión, y su sensibilidad al módulo de *bulk* depende del diseño del inyector. Aunque Tat *et al.* [55] no incluyeron los sistemas con *common rail* en su estudio, éstos no son sensibles a las propiedades físicas del combustible, de forma parecida a lo que ocurre con sistemas del tipo inyector-bomba. Los autores realizaron cálculos para ejemplificar estas afirmaciones. Para un sistema de inyector-bomba electrónico de la marca Lucas, el mayor módulo de compresibilidad del biodiesel era responsable de un adelanto en la inyección de 0.45 °CA. Para el sistema de inyección PLN incluido en el motor John Deere 4276T el adelanto de la inyección con biodiesel era de casi 1 °CA (0.24 °CA debido a su mayor velocidad del sonido y 0.68 °CA debido a su menor compresibilidad). Los autores compararon estos cálculos teóricos con los resultados experimentales obtenidos por Monyem (recogido en [55]) al ensayar este

mismo motor fijando las condiciones de inyección en la bomba, y en los que resultó que el adelanto real de la inyección con biodiesel era de 1.5-2 °CA, mayor que el calculado. Tat *et al.* [55] justificaron esta discrepancia por diferencias entre los valores reales y estimados de los parámetros necesarios para realizar los cálculos, y por la mayor viscosidad del biodiesel, que disminuye las fugas de combustible en la bomba y así hace que el crecimiento de presión en la línea sea más rápido. Tat *et al.* [20] remarcaron que los fabricantes de motores tratan de controlar el inicio y la duración de la inyección con una precisión de 0.1 °CA para reducir la variabilidad de emisiones de un motor a otro, y por tanto las variaciones producidas por el efecto de las propiedades físicas del combustible no son despreciables. Cabe recordar que aunque los sistemas de inyección con inyector-bomba o *common rail* sean prácticamente independientes de las propiedades físicas del combustible, la inyección con biodiesel se puede ver adelantada debido a su menor poder calorífico, que exige mayor cantidad de combustible para obtener el mismo modo (régimen y par) de funcionamiento.

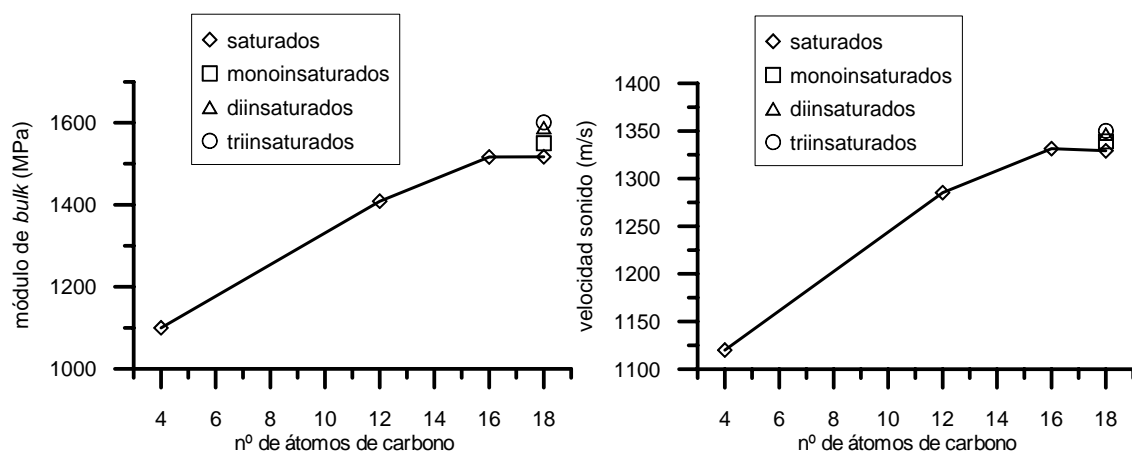


Figura 3.6. Módulo de *bulk* (izqda.) y velocidad del sonido (dcha.) de ésteres metílicos puros, datos recogidos de [20][55].

Canakci *et al.* [33] ensayaron un motor policilíndrico con sistema de inyección PLN en uno modo estacionario de alta carga, con diesel convencional, dos biodiesel puros de aceite de soja y aceite usado y dos mezclas al 20% de biodiesel. El inicio de la inyección se adelantó con los biodiesel puros 2.7 y 3.6 °CA, debido según los autores a la compresibilidad y velocidad del sonido de los combustibles, y también al menor poder calorífico de los biodiesel. La bomba empleada en sus ensayos fija, según los autores, el final de la inyección para unas condiciones dadas, y por tanto el inicio de la misma depende de la cantidad de combustible inyectado, y ésta de su poder calorífico. El inicio de la combustión se adelantaba 3.4 y 4.2 °CA con los biodiesel puros, y por tanto el tiempo de retraso era también menor con los biodiesel, debido al menor número de cetano, que también era responsable de una ligera reducción de la combustión en premezcla. Canakci *et al.* [33] recogieron otro trabajo en el que se también se encontraban menores tiempos de retraso con biodiesel.

Senatore *et al.* [7] ensayaron un motor de cuatro cilindros de inyección directa con bomba rotativa (sistema PLN) en varios modos estacionarios con el mismo par y régimen, usando como combustibles gasóleo convencional y biodiesel puro de colza. A través de la ley de liberación de calor, los autores comprobaron que la combustión se inicia con anterioridad en el caso del biodiesel, lo que se traducía en una mayor temperatura media máxima en la cámara de combustión, pudiendo ser ésta la causa del ligero incremento de NO_x que recogen la mayoría de autores. También midieron presión de inyección y levantamiento de aguja, comprobando que la presión se incrementaba

más rápidamente, y la inyección se iniciaba antes, con biodiesel. Los autores lo justificaron por la menor compresibilidad del biodiesel, y por la mayor cantidad de combustible que es necesario inyectar en el caso del biodiesel.

Boehman *et al.* [56] ensayaron, en un motor policilíndrico con sistema de inyección PLN controlado electrónicamente, dos diesel (325 y 15 ppm de azufre) y sendas mezclas con 20% de biodiesel de soja. Al comparar el diesel de 325 ppm de azufre con su mezcla con biodiesel, los autores encontraron un adelanto de la inyección de 0.2 °CA, y lo justificaron por su mayor módulo de *bulk* y por el efecto del control electrónico. Sin embargo, al comparar respecto del diesel de 15 ppm de azufre, el biodiesel retrasaba la inyección, debido según los autores a efectos confusos con el control electrónico del motor, difíciles de explicar.

Finalmente, muy pocos son los autores que no encuentran estas tendencias tan generalizadas. Hamasaki *et al.* [41] ensayaron un modo estacionario con gasóleo convencional y un biodiesel puro procedente de aceite de colza, en un motor monocilíndrico de inyección directa e inyección PLN. Encontraron que no había diferencias significativas en el ángulo de inicio de la inyección y de la combustión. Además, el pico de la ley de liberación de calor correspondiente a la combustión en premezcla fue menor con gasóleo, aunque tal vez se debió al mayor número de cetano del diesel empleado (57) frente al biodiesel (51). Yuan *et al.* [57] modelaron la combustión diesel considerando que la inyección de combustible se iniciaba siempre en el mismo ángulo, con independencia del combustible (diesel o biodiesel). Estos autores encontraron numéricamente que la combustión se retrasaba en el caso del biodiesel debido a su mayor tiempo de retraso físico (mayor viscosidad y calor de vaporización) y químico (porque los autores emplearon como número de cetano del diesel 56, correspondiente al tetradecano), decisión que no parece muy acertada. El mayor tiempo de retraso del biodiesel ocasionaba una mayor cantidad de combustión en premezcla y mayor presión máxima.

Como resumen de este apartado, cabe mencionar los siguientes puntos:

- En general, el proceso de combustión diesel no se ve sustancialmente alterado con el uso de biodiesel, puro o en mezclas, en lugar de gasóleo convencional. Tan sólo se observan pequeñas diferencias en el ángulo de inicio de la inyección (y, en consecuencia, en el ángulo de inicio de la combustión y en la presión máxima).
- La inmensa mayoría de los autores revisados señalan que la inyección se adelanta ligeramente con el uso del biodiesel, debido al efecto de las diferentes propiedades físicas de diesel y biodiesel sobre el sistema de inyección PLN. Más recientemente, también un adelanto electrónico de la inyección al emplear biodiesel ha sido manejado como justificación adicional a este comportamiento, explicación válida en todos los sistemas de inyección mencionados en este apartado. Lo anterior, junto con el mayor número de cetano del biodiesel, justifican también un ligero adelanto del ángulo de inicio de la combustión.

3.4. EMISIONES.

3.4.1. Óxidos de nitrógeno.

3.4.1.1. Efecto del biodiesel.

La mayoría de los autores consultados miden o recogen un ligero incremento en las emisiones de NO_x al usar biodiesel ([35][38][44][58][59][60], entre otros), si bien se pueden encontrar trabajos donde la tendencia de los NO_x con el biodiesel depende de los modos ensayados [41][61], trabajos donde los NO_x no se modifican significativamente

al operar con diesel y biodiesel [62] o incluso trabajos donde se midieron descensos de NO_x al operar con biodiesel [2][63][64]. A continuación se comentan algunos artículos, agrupados según sea la emisión de NO_x con biodiesel mayor (grupo I), dependiente de las condiciones de funcionamiento del motor o el tipo de motor (grupo II), aproximadamente igual (grupo III) o menor (grupo IV) que con diesel convencional:

- I. FEV Engine Technology [65] empleó diesel convencional con varios porcentajes de biodiesel de soja en un motor Navistar 7.3L, operando en el ciclo de 13 modos americano. Obtuvo incrementos lineales de NO_x con el porcentaje de biodiesel en el combustible, hasta un 28% para el biodiesel puro. Schumacher *et al.* [66] operaron un motor diesel de 6 cilindros y 200 kW, a 1200 y 2100 rpm, 50 y 100% de carga. Ensayaron mezclas con 10, 20, 30 y 40% de biodiesel, y obtuvieron siempre incrementos de NO_x , hasta un 15% para la mezcla del 40% biodiesel.

Marshall *et al.* [67] ensayaron un motor Cummins L10E, alimentado con diesel convencional y con mezclas de 20 y 30% de biodiesel, bajo condiciones transitorias. La mezcla del 20% incrementó los NO_x en un 3.7%. La mezcla del 30% sólo en un 1.2%. Este mismo autor pero en otro artículo, recogido en [26], trabajó con el mismo motor pero en condiciones estacionarias. Comprobó que el biodiesel puro incrementaba las emisiones de NO_x un 16% respecto al gasóleo.

Graboski *et al.* [26] recogen otros artículos en los que se observaron incrementos de NO_x al utilizar biodiesel. Police *et al.* (recogido en [26]) ensayaron un motor diesel de 66 kW seleccionando los modos de funcionamiento según el ciclo de 13 modos. Obtuvieron incrementos de NO_x en torno al 20% (mayores en algunos puntos) al comparar biodiesel puro de colza con diesel convencional. Schumacher *et al.* y Goyal (ambos artículos recogidos en [26]) ensayaron bajo el ciclo ISO 8178 de 8 modos. Los primeros midieron un incremento de NO_x del 3-35% (con biodiesel puro de soja), mientras Goyal recogió un incremento medio del 10%. Finalmente, Rantanen *et al.* (también en [26]) ensayaron cuatro motores diesel, de 147-206 kW, con gasóleo y biodiesel de colza. Utilizaron el ciclo de 13 modos, y obtuvieron incrementos de NO_x con el biodiesel del 4-10%.

Incluso existe en bibliografía algún modelo teórico de la combustión cuyos resultados pueden justificar el incremento de NO_x con biodiesel. Yuan *et al.* [68] y Choi *et al.* [69] desarrollaron dos modelos muy similares y obtuvieron entre sus resultados teóricos el tiempo de retraso y la distribución de temperaturas instantáneas en el interior de la cámara de combustión para un combustible diesel y dos biodiesel puros (soja y aceite usado), en el caso de los primeros, y un combustible diesel y dos mezclas con biodiesel de soja al 20 y 40%, en el caso de Choi *et al.* [69]. El tiempo de retraso resultó menor con los biodiesel, coherentemente con los resultados experimentales de muchos otros autores. Además, en la distribución de temperaturas en el interior de la cámara con combustible diesel convencional existían menos zonas a mayor temperatura. Según los propios autores [68][69] este resultado podía justificar la mayor emisión de NO_x del biodiesel típicamente recogida en bibliografía.

- II. Otros autores observan que la influencia del biodiesel en la emisión de NO_x depende del tipo de motor, o de las condiciones de operación del mismo. Serdari *et al.* [70] ensayaron tres vehículos en carretera con combustibles diesel y mezclas con biodiesel de girasol al 10%. En unos casos encontraron ligeros descensos, y en otros ligeros incrementos. Concluyeron que la tecnología del motor y sus condiciones de mantenimiento podían resultar importantes en las emisiones de NO_x y el efecto del

biodiesel. Hamasaki *et al.* [41] operaron un motor monocilíndrico, a 2000 rpm y varias condiciones de carga, con un combustible diesel y tres biodiesel puros procedentes de aceites usados. Midieron ligeros descensos de NO_x con el biodiesel en baja carga y aumentos en alta carga. Staat *et al.* [61] ensayaron el ciclo de 13 modos y un ciclo de conducción urbano denominado AQA*F21 en un motor de seis cilindros. Ensayaron diesel y biodiesel de colza, y obtuvieron un aumento del 9.5% de los NO_x para el biodiesel en el ciclo de 13 modos, y un descenso del 6.5% en el ciclo urbano. Krahel *et al.* [71] recopilaron varios artículos europeos en los que se ensayaba biodiesel de colza. En promedio, las emisiones de NO_x eran superiores en el caso del biodiesel, en torno a un 15%, pero hubo casos en los que esta tendencia no se cumplió. En concreto, los motores de inyección indirecta en los ciclos MVEG, ECE-15 y FTP-75 mostraron una emisión de NO_x similar para diesel y biodiesel.

Tat [20] revisó en su trabajo varios artículos relacionados con biodiesel y NO_x, y concluyó que las emisiones de NO_x con biodiesel son mayores en ensayos definidos mediante modos estacionarios y en transitorios con motor. Sin embargo, el biodiesel emitía menos NO_x que el diesel convencional en los ensayos con chasis completo. Tat [20] apuntó que la carga media de estos últimos ensayos es menor que la de los primeros. Esta afirmación es coherente con las diferencias observadas por Staat *et al.* [61], antes comentadas, entre el ensayo de 13 modos y el ciclo de conducción urbano. También McCormick [72][73] encontró que en ensayos en chasis la emisión de NO_x era inferior con biodiesel. Dos mezclas de diesel y biodiesel al 20% emitieron 5% menos, con un nivel de confianza del 99%.

El mayor número de cetano del biodiesel puede ser la causa de las diferencias observadas por estos autores según el grado de carga. Li *et al.* [74] estudiaron el efecto que el número de cetano, la densidad y el contenido en aromáticos del diesel tienen sobre la emisión de NO_x. En relación al número de cetano, estos autores encontraron que a media y alta carga el número de cetano no influye en los NO_x. A baja carga los NO_x se reducían al aumentar el número de cetano. Tat [20] recogió otra posible causa. Este autor observó que la bomba de inyección adelantaba de forma notable el inicio de la misma a baja carga. El grado de carga límite, por debajo del cual se producía dicho adelanto, fue mayor para el diesel que para el biodiesel, por lo cual existían modos a baja carga en los que la inyección con diesel estaba más adelantada que con biodiesel. Tal y como se esperaba, la emisión de NO_x en tales modos fue mayor con diesel que con biodiesel.

III. Durbin *et al.* [62] ensayaron cuatro motores (todos ellos pesados, pero tanto de inyección directa como indirecta, aspiración natural y turboalimentados) con diesel, biodiesel y una mezcla de ambos del 20% biodiesel. Las diferencias entre combustibles fueron mínimas, y los autores concluyeron que los valores de NO_x eran comparables con diesel y biodiesel. Nabi *et al.* [75] ensayaron un solo modo de funcionamiento, variando la tasa de EGR, en un motor monocilíndrico de 9.8 kW. Aunque la emisión de NO_x sin EGR era superior en el caso del biodiesel (procedente de *neem-oil*), no hubo diferencias en el resto de condiciones de EGR (desde 5 hasta 30%). Wang *et al.* [76] ensayaron nueve vehículos con una mezcla de diesel convencional y biodiesel al 35%. Su conclusión en relación a los NO_x fue que con ambos combustibles se obtuvieron los mismos niveles. Durbin *et al.* [77] ensayaron siete vehículos con motores diesel bajo un ciclo transitorio (FTP) con un diesel de referencia y tres mezclas con biodiesel al 20%. Concluyeron que los valores medidos de óxidos de nitrógeno eran comparables, si bien el bajo porcentaje de biodiesel ensayado pudo ser la causa.

IV. Aunque no es lo habitual, también es posible encontrar descensos de NO_x al sustituir diesel por biodiesel [37][42][47][78]. Peterson *et al.* [78] ensayaron varias mezclas de diesel con éster metílico y etílico de colza en un motor en vehículos equipados con motores de 5.9 litros e inyección directa, en condiciones transitorias. Los biodiesel obtenidos no cumplían norma (glicerina, mono, di y triglicéridos, índice de acidez). Para ambos biodiesel puros midieron un decremento de NO_x del 10%. McDonald *et al.* (recogido en [26]) obtuvieron descensos del 5-10% NO_x al ensayar biodiesel puro de soja y en condiciones transitorias. Dorado *et al.* [37] encontraron descensos superiores al 20% con biodiesel procedente de aceite de oliva usado en un ciclo compuesto por ocho modos. En general, el biodiesel aumentaba la emisión de NO_2 , que claramente era compensada con el fuerte descenso de la de NO . Lapuerta *et al.* [47] ensayaron cinco modos estacionarios en un motor Renault F8Q de inyección indirecta, con diesel convencional, dos biodiesel puros de girasol y cardo, y mezclas de diesel y ambos biodiesel al 25%. Encontraron que la emisión de NO_x descendía al emplear los biodiesel, y que este descenso era más notable a alta carga.

Como se comentó al principio de este apartado, son mayoría los autores que encuentran incrementos de NO_x al emplear biodiesel (grupo I), si bien estos incrementos no son muy elevados. Buena prueba de ambas afirmaciones es el trabajo realizado por la Environmental Protection Agency (EPA) [28], quienes recopilaron 39 artículos, hasta 2001, en los que se ensayó biodiesel puro o en mezclas. Limitaron su recopilación a artículos que emplearan motores diesel pesados sin EGR ni post-tratamiento de partículas o NO_x , y ensayados en laboratorio, no en vehículo. Al ajustar los datos de emisión de NO_x con el porcentaje de biodiesel presente en el combustible se obtuvo la ecuación (3.3), que fue estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95%. Su representación gráfica se muestra en la Figura 3.7. Este gráfico, junto con los correspondientes al resto de emisiones reguladas, ha sido muy empleado [72][73][79][80] para representar, de forma general, el comportamiento de los NO_x con el porcentaje de mezcla de biodiesel.

$$\frac{\text{NO}_x}{\text{NO}_{x,d}} = e^{0.09794 \cdot z_b} \quad (3.3)$$

donde:

NO_x , $\text{NO}_{x,d}$: emisión de óxidos de nitrógeno con una mezclas diesel-biodiesel cualquiera y con diesel convencional, respectivamente.

z_b : fracción volumétrica de biodiesel presente en el combustible.

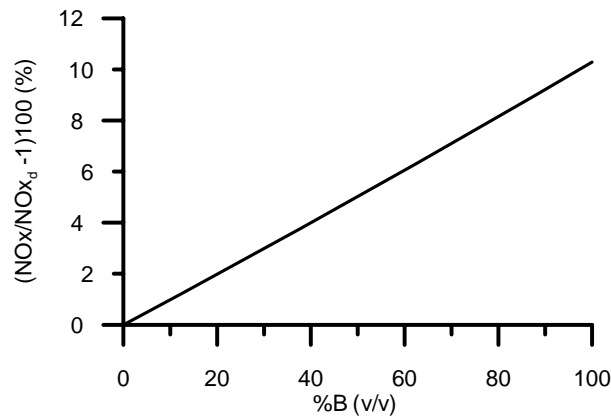


Figura 3.7. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de NO_x según la proporción de biodiesel en la mezcla combustible.

3.4.1.2. Causas del incremento de NO_x con biodiesel.

Varios son los argumentos que tradicionalmente se han empleado para explicar el ligero incremento de NO_x al emplear biodiesel. En primer lugar y, sin duda, más importante, el adelanto de la de la inyección debido al modo en que las propiedades físicas del biodiesel (viscosidad, densidad, compresibilidad) influyen en los sistema de inyección diesel de tipo PLN [1][59], tal y como se ha detallado ampliamente en el apartado 3.3. De manera general, puede afirmarse que estas propiedades físicas en el biodiesel son tales que el incremento de presión de inyección en la línea y la subsiguiente apertura del inyector se produce con mayor rapidez en el caso del biodiesel [1][13][35][44][59], y que este adelanto de la inyección conlleva mayores temperaturas y presiones en el interior de la cámara que conducen a una mayor producción de óxidos de nitrógeno. Por ejemplo, Cardone *et al.* [59] midieron un aumento de NO_x con el biodiesel, más pronunciado a alta carga, en un motor con sistema de inyección PLN. Para justificarlo realizaron diagnóstico de la combustión con un modelo de una zona y encontraron que el inicio de la inyección era anterior con el biodiesel, y que la temperatura media máxima del biodiesel era más alta que la del gasóleo convencional. Esta diferencia era mayor a alta carga, coherentemente con el mayor incremento de NO_x en esas condiciones. Los autores concluyeron que el adelanto de la combustión era debido a un adelanto en la inyección con el biodiesel, y que si se modificase la inyección para restablecer su valor nominal cabría esperar que se igualase la emisión de NO_x con diesel y biodiesel.

Pero no sólo las propiedades físicas del biodiesel alteran su inicio de la inyección. También el control electrónico que la unidad de control del motor efectúa sobre la bomba de inyección puede avanzar la misma cuando el motor es alimentado con biodiesel debido a su menor poder calorífico, tal y como se ha explicado en el apartado 3.3 y se vuelve a comentar en éste. Cabe recordar que aunque las propiedades físicas del diesel y biodiesel (módulo de *bulk*, velocidad del sonido) sólo justifican un adelanto de la inyección con biodiesel en el caso de sistemas de inyección PLN, el efecto conjunto del poder calorífico y el control electrónico puede justificar avances en la inyección con biodiesel en sistemas PLN, inyector-bomba y *common rail*.

El trabajo más amplio sobre el biodiesel y su relación con la emisión de NO_x , donde además se comenta la forma en que propiedades físicas y control electrónico afectan a la inyección, fue publicado por Tat [20]. Este autor realizó ensayos con diesel convencional (con y sin aditivo para mejorar el número de cetano) y dos biodiesel procedentes de soja y aceite usado, respectivamente, en un motor de inyección directa con sistema de inyección PLN. Este autor postuló que la mayor emisión de NO_x se debía al adelanto de la combustión con biodiesel. Diseñó una serie de experimentos orientados a cuantificar la importancia relativa que las distintas propiedades, físicas y químicas, de los combustibles tenían en el inicio de la combustión. Éstos son los resultados y conclusiones más interesantes de su trabajo [20]:

- La emisión de NO_x del biodiesel de soja fue 14% superior a la obtenida con diesel convencional. La emisión de NO_x del biodiesel de aceite usado no fue significativamente (nivel de confianza del 95%) distinta de la del diesel convencional. El hecho de que las emisiones de NO_x con biodiesel de soja, más insaturado que el de aceite usado como se deduce de la tabla de composición presentada por el autor, sean mayores que con biodiesel de aceite usado es consistente con los resultados obtenidos por Graboski *et al.* [40] y otros, que serán comentados más adelante.

- Tres factores influyen en el adelanto del inicio de la combustión con el biodiesel, y en consecuencia, en la emisión de óxidos de nitrógeno:
 - ✓ El número de cetano, al que Tat atribuyó una importancia relativa del 50% en el adelanto de la combustión. Sin embargo, cuando la combustión se adelantaba debido al mayor número de cetano no llevaba asociado un incremento de NO_x . Todo lo contrario, la emisión de NO_x descendía. Esto se debía a la menor proporción de combustión premezclada, efecto que se comenta posteriormente en este mismo apartado. Por ejemplo, los ésteres saturados tienen mayor número de cetano (ver capítulo 2) que los insaturados, y por ello tienden a adelantar la combustión, pero su emisión de NO_x es menor que la de los insaturados, tal y como se comenta en el apartado 3.4.1.3. En el mismo trabajo de Tat [20] el diesel convencional con aditivo mejorador del número de cetano emitió menos NO_x que el mismo combustible diesel sin aditivar. Por tanto y según Tat, aunque el 50% del adelanto de la combustión con biodiesel puede ser debido al mayor número de cetano del mismo, éste no es responsable de la mayor emisión de NO_x recogida habitualmente en bibliografía.
 - ✓ Las propiedades físicas del combustible, a las que conjuntamente Tat atribuyó una importancia relativa del 25% en el adelanto de la combustión. El biodiesel es más viscoso que el diesel, más denso, menos compresible (tiene mayor módulo de *bulk*) y su velocidad del sonido (velocidad a la que se transmiten las ondas de presión) es mayor. Al operar con biodiesel, el incremento de presión originado en la bomba de inyección se produce antes, por la menor compresibilidad del biodiesel, y se propaga con mayor rapidez por la línea hacia los inyectores, por el mayor valor de velocidad del sonido. A todo ello hay que añadir la viscosidad, que afecta a la cantidad de combustible que fuga en la bomba. El biodiesel, más viscoso, fuga menos, resultando en un adelanto de la inyección y en un incremento de la cantidad de combustible inyectada [81]. Varios son los autores que comparten esta afirmación, [54][82][83] entre otros. No obstante, el 25% mencionado anteriormente es cuestionable. Tat probó varias bombas de inyección durante su trabajo. Con una de ellas comprobó que estas propiedades, de forma conjunta, eran responsables del adelanto de la inyección en un 25%. Pero con otra de las bombas no hubo influencia alguna, o bien éstas se compensaban conjuntamente. En todo caso, y a diferencia del número de cetano, el posible adelanto de la combustión debido al modo en que las propiedades físicas del biodiesel afectan a la inyección sí conlleva un incremento en los óxidos de nitrógeno, tal y como Tat [20] comprobó con la primera de las bombas.
 - ✓ Finalmente, la unidad de control del motor, a la que Tat atribuyó el restante 25%. Tat comprobó que, a igual potencia de motor, la inyección del biodiesel estaba adelantada, debido a la mayor cantidad de combustible que es necesario inyectar en el caso del biodiesel. Al comparar, no a igual potencia, sino a igual volumen de combustible inyectado, el adelanto del biodiesel respecto al diesel era menor o incluso nulo, según la bomba de inyección utilizada. Concluyó que la diferencia de ángulos de inicio de la inyección obtenidos en estos dos ensayos era debida a la unidad de control del motor, y que este adelanto influía en los NO_x , incrementándolos. Para obtener la misma potencia con diesel y biodiesel, es necesario inyectar más cantidad de biodiesel que compense su menor poder calorífico. El motor está diseñado para que, a régimen constante, cuanto más se pise el acelerador, antes se produzca su inyección.

En resumen, Tat comprobó que el ligero aumento de óxidos de nitrógeno con biodiesel se debe al adelanto de la inyección, ya sea por las diferentes propiedades físicas entre diesel y biodiesel y/o al efecto del control electrónico del motor. Los porcentajes en los que este autor estimó la contribución de cada uno de estos efectos son sólo orientativos y no se pueden extrapolar a motores con diferentes sistemas de inyección. Por ejemplo, la contribución de la velocidad del sonido al adelanto de la inyección con biodiesel en sistemas PLN depende de la longitud de las líneas de alta presión, mientras que en sistemas con *common rail*, si existe adelanto de la inyección con biodiesel, éste se debe al control electrónico y no a las propiedades físicas del combustible.

Muchos otros autores, además de Tat, también señalan a la inyección como la principal causa de la diferencia de NO_x observada entre diesel y biodiesel. Fernando *et al.* [84] plantearon las reacciones químicas involucradas en la formación de NO_x mediante los tres mecanismos más conocidos, térmico, *prompt* y de combustible, todos ellos descritos en su trabajo. Aunque estos objetivos eran inicialmente ambiciosos, sólo concluyeron que la temperatura es la variable más importante en la formación de NO_x , lo cual es sobradamente conocido, y que las dos formas más efectivas de disminuir ésta son la utilización de emulsiones con agua y el retraso de la inyección.

Monyem *et al.* [46] realizaron ensayos con diesel, dos biodiesel puros y dos mezclas diesel-biodiesel al 20%. Variaron el inicio de la inyección (valor nominal, no real) de la bomba en un sistema de inyección PLN, y observaron su efecto en la emisión de NO_x . Al adelantar la inyección se incrementaron los NO_x para todos los combustibles, siendo mayor esta emisión para los biodiesel. Pero al representar NO_x frente al inicio real de la inyección se observó que todos los datos, con independencia del combustible, seguían una misma línea recta, midiéndose mayor concentración de NO_x cuanto mayor era el adelanto de la inyección. Al representar los mismos datos, no frente al inicio de la inyección sino frente al inicio de la combustión, el biodiesel emitió menos NO_x (a igual ángulo de inicio de combustión). Los autores justificaron esta tendencia por la menor cantidad de combustión premezclada en el biodiesel. Similarmente a Monyem *et al.* [46], Szybist *et al.* [85] también encontraron una buena correlación entre el inicio real de la inyección y la emisión de NO_x , con independencia de si el combustible era diesel o biodiesel. Sin embargo, la mejor correlación encontrada por los autores [85] fue entre NO_x y ángulo de temperatura media máxima en el cilindro, resultando que cuanto antes se alcanzaba la temperatura máxima, mayor era esta emisión, con independencia del tipo de combustible. Los autores justificaron esta relación porque el tiempo requerido para la formación térmica de NO es relativamente largo, de manera que el ángulo de temperatura máxima puede ser utilizado como un indicativo del tiempo durante el cual los gases en la cámara están sometidos a temperaturas suficientemente altas para la formación de NO.

Senatore *et al.* [7] realizaron ensayos con diesel y biodiesel de colza, a régimen constante, variando el dosado relativo, en un motor con sistema de inyección PLN. Encontraron que, a igualdad de este parámetro, existía un incremento de NO_x con biodiesel, más significativo al aumentar el dosado relativo (condiciones de alta carga). Realizaron medidas de levantamiento de aguja y diagnóstico de la combustión, y concluyeron que la diferencia de NO_x entre combustibles se debía a un inicio anterior de la liberación de calor con biodiesel, originado porque el levantamiento de aguja con biodiesel fue anterior.

Boehman *et al.* [82] presentaron medidas realizadas con dos combustibles diesel de bajo y alto contenido en azufre, y dos mezclas de ambos con biodiesel al 20%, en un

motor con sistema de inyección PLN. Midieron un adelanto del levantamiento de aguja en el biodiesel cuando se comparaba con el diesel de alto contenido en azufre, y también mayor emisión de NO_x . Pero cuando el biodiesel fue comparado con el diesel de bajo azufre, la inyección estaba retrasada. También los NO_x del biodiesel en este caso eran menores que los del diesel.

Tradicionalmente, otras dos razones además de la inyección han sido manejadas en literatura para justificar el ligero incremento de óxidos de nitrógeno con biodiesel. La primera es el mayor número de cetano del biodiesel [35], el cual disminuye el tiempo de retraso y adelanta así el inicio de la combustión, por lo que su efecto puede ser igual que el del adelanto de la inyección. La otra razón se basa en la mayor disponibilidad de oxígeno en la cámara de combustión para combinarse con el nitrógeno del aire y formar NO_x [58][86][87]. En este sentido, Schmidt *et al.* [58] ensayaron un combustible diesel empleando aire enriquecido en oxígeno como oxidante, y midieron incrementos de NO_x de la misma magnitud que cuando la misma cantidad de oxígeno era aportada a la combustión mediante biodiesel, sin enriquecimiento de aire. Iida *et al.* [86] observaron que al enriquecer el aire en oxígeno, desde 21 hasta 29%, las emisiones de NO_x incrementaron de forma exponencial.

Sin embargo, los argumentos relativos al mayor número de cetano y disponibilidad de oxígeno para justificar el aumento de NO_x con el biodiesel son fácilmente cuestionables. El mayor número de cetano tiene dos efectos contrapuestos. Si bien es cierto que un aumento en el número de cetano conlleva un adelanto de la combustión al disminuir el tiempo de retraso, y con ello un aumento de NO_x , también lo es que este menor tiempo de retraso implica menos combustión premezclada, evitando así fuertes gradientes de presión y temperatura responsables de la emisión de NO_x [58], tal y como también recogió Tat [20] en su trabajo antes comentado. En realidad, se pueden encontrar varios artículos en bibliografía en los que se recogen decrementos de NO_x al aumentar el número de cetano del combustible. Chang *et al.* [88] encontraron que a medida que se incrementa la saturación de los ésteres, disminuyen las emisiones de NO_x , y lo atribuyen a que los ésteres saturados tienen mayor número de cetano (ver capítulo 2) y, por tanto, menor cantidad de combustión premezclada. También Graboski *et al.* [26] recogen que incrementando el número de cetano de un combustible se reducen los NO_x , si bien un autor que firma dicho trabajo recoge en uno posterior, McCormick *et al.* [89], que el número de cetano no influye en la emisión de óxidos de nitrógeno con motores modernos con *common rail*. EPA [90] realizó una recopilación de artículos, distinta a la anterior, que ensayaban diesel convencional, con y sin aditivo mejorador del índice de cetano. Estudió la influencia del número de cetano sobre la emisión de NO_x de estos combustibles, y comprobó que, en promedio, los NO_x descendían al aumentar el número de cetano. Este efecto se muestra en la Figura 3.8, elaborada a partir de los datos obtenidos tras sustituir en la función analítica propuesta en [90]. Esta ecuación fue también utilizada por [28] para predecir la emisión de NO_x del biodiesel.

En relación a la disponibilidad de oxígeno como causa de formación de NO_x , Lapuerta *et al.* [2][47] consideran que el aporte de oxígeno no puede ser responsable de la subida de NO_x con el biodiesel porque la combustión se produce en aquellas zonas con dosado cercano al estequiométrico, y en estas condiciones la relación estequiométrica oxígeno/combustible es de 2.814 para el biodiesel, mientras que la misma relación para el gasóleo convencional es de 3.58. Además, el contenido de oxígeno en la molécula de biodiesel permite que el motor trabaje con dosados globales más pobres obteniendo menores temperaturas en la cámara de combustión [1]. Canakci

[34] mencionó en su trabajo que el oxígeno del biodiesel no era la causa del aumento de NO_x , y apuntó directamente al adelanto de la inyección al emplear biodiesel. Yuan *et al.* [68] ensayaron diesel y biodiesel puros, una mezcla de diesel y biodiesel al 2%, e-diesel con 10% etanol y una mezcla de biodiesel y etanol al 5%. Las emisiones medidas de NO_x no correlacionaron bien con el contenido en oxígeno de los combustibles. Tampoco con la temperatura máxima en la cámara, por lo que estos autores apuntaron que el mecanismo térmico de formación de NO_x con combustibles alternativos podía no ser el más importante. Los NO_x sí correlacionaron con el ángulo de inicio de la combustión (anteriores inicios conducían a mayores emisiones).

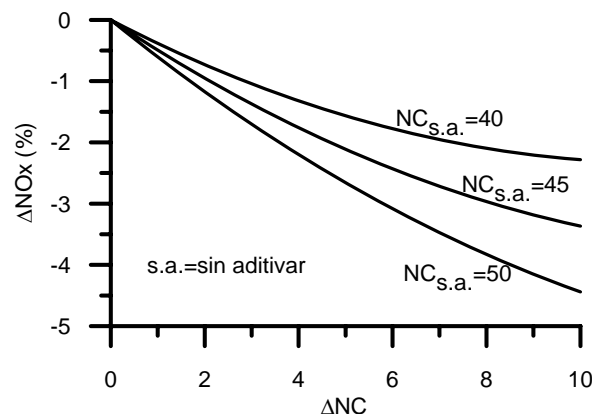


Figura 3.8. Variación de NO_x al emplear aditivos mejoradores del número de cetano en diesel convencional, según [90].

Recientemente, algunos experimentos manteniendo constante el inicio de la inyección han mostrado incrementos de NO_x con biodiesel, por lo que otros argumentos además del adelanto de la inyección deben ser considerados para explicar este efecto. En concreto, un incremento en la temperatura de la llama al emplear biodiesel parece ser la causa más probable, incremento debido a:

- Menor disipación de calor por radiación en el caso del biodiesel, debido a su menor producción de hollín. Cheng *et al.* [91] realizaron ensayos en un motor con *common rail*, donde las propiedades físicas del biodiesel no adelantaron la inyección, y encontraron mayor emisión de NO_x con biodiesel, que los autores justificaron por la menor disipación de calor por radiación.
- Mayor temperatura adiabática de llama en el caso del biodiesel, tal y como encontraron algunos autores [2][92], aunque otros [46][75][93] (y en esta misma tesis, ver capítulo 6) recogieron lo contrario.

Graboski *et al.* [26] discutieron otras posibles hipótesis por las cuales la combustión del biodiesel puede generar mayor cantidad de NO_x , procedentes de otro autor (Parker, recogido en [26]). Estas hipótesis no han sido tan ampliamente utilizadas en bibliografía como las antes descritas, y los mismos autores reconocen la dificultad para validar cualquiera de ellas:

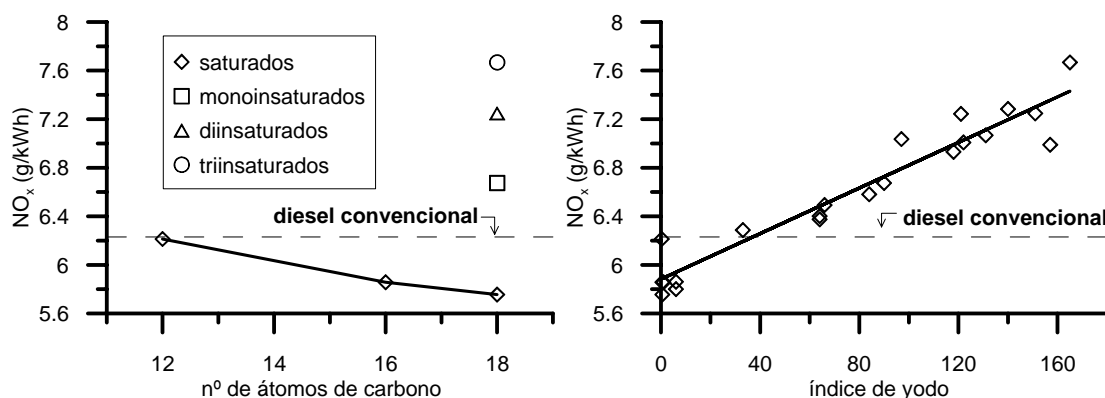
- Las características del chorro de combustible inyectado pueden variar según sea la viscosidad, tensión superficial y punto de ebullición del combustible. En concreto, el tamaño y el momento de las gotas, el englobamiento de aire, la penetración, la evaporación del chorro y la disipación de calor por radiación se pueden ver afectadas por dichas propiedades del combustible. Estos cambios pueden afectar al tiempo de retraso y modificar el ratio de combustión premezclada y por difusión, influyendo, por tanto, en la emisión de NO_x .
- Los compuestos oxigenados pueden variar el retraso de la combustión por otras razones que no sean la diferencia en el número de cetano. Tal y como esta hipótesis

es presentada por Graboski *et al.* [26], no parece diferir de la anterior. Tal vez los autores se referían a que las reacciones involucradas en la combustión de combustibles oxigenados son distintas y por ello cambia el tiempo de retraso, pero no queda claro en su trabajo.

- Posible generación de NO_x por el mecanismo *prompt*, atribuido a la composición química del biodiesel. El óxido nítrico producido por el mecanismo *prompt* depende de la concentración de radicales en el frente de llama, y ésta de las reacciones que caracterizan la combustión del biodiesel, que pueden ser distintas a las del diesel convencional.
- La disminución de material particulado con el biodiesel puede eliminar reacciones NO-carbono, si bien los mismos autores matizan que la importancia de estas reacciones es aún desconocida en la combustión de los motores diesel.

3.4.1.3. Efecto de las características del biodiesel en la emisión de NO_x.

Graboski *et al.* [40] estudiaron el efecto que las propiedades y la composición del biodiesel tienen sobre su emisión de NO_x en un motor de 11 litros y operando en un ciclo transitorio. Estos autores probaron varios biodiesel procedentes de diferentes materias primas, además de ésteres puros (aunque su pureza no era del 100%, y variaba según la muestra). Ensayaron un motor diesel de 11.1 litros y 254 kW según el ciclo transitorio para motores pesados 40 CFR Part 86 subpart N. Los resultados obtenidos por [40] en relación a la emisión de NO_x se muestran en la Figura 3.9, donde se observa que la emisión de NO_x es mayor al disminuir la longitud de cadena y/o al aumentar la insaturación de los ésteres, y que su comportamiento fue aproximadamente lineal con el índice de yodo de las muestras. Los autores concluyeron que si el número promedio de dobles enlaces del biodiesel es aproximadamente de 0.5 o el índice de yodo de 38, la emisión de NO_x con biodiesel igualaba a la del diesel convencional. También en [94] encontraron, en otro motor y con otros combustibles y mezclas, una tendencia creciente de los NO_x con el índice de yodo. Aunque Graboski *et al.* [40] no descartaron que la presencia de dobles enlaces favoreciera reacciones implicadas en la formación de NO_x, los autores acertaron al señalar que el índice de yodo está relacionado con otras propiedades como la densidad, la compresibilidad o el número de cetano. Por tanto, esta aparente dependencia de los NO_x con los dobles enlaces puede deberse al modo, ya comentado, en el que estas propiedades influyen en la inyección y combustión. El coeficiente de correlación (0 si las variables son independientes, ± 1 si son linealmente dependientes) entre índice de yodo y densidad fue de 0.958, y entre índice de yodo y número de cetano de -0.897. Los autores aprovecharon esta circunstancia para obtener una correlación entre NO_x y densidad (R^2 de 0.882), al ser esta propiedad muy fácil de medir.



Por otra parte, Graboski *et al.* [40] no encontraron diferencias significativas entre las emisiones de NO_x de ésteres metílicos y de ésteres etílicos. En relación a las mezclas diesel-biodiesel, los autores no disponían de suficientes datos para realizar un modelo, pero concluyeron que una relación lineal podía ser provisionalmente utilizada.

EPA [28] también encontró que la emisión de NO_x del biodiesel dependía de la saturación del mismo. De su recopilación bibliográfica obtuvo que, en promedio, el biodiesel de soja incrementaba la emisión de NO_x en un 15% respecto del gasóleo y el biodiesel de colza lo hacía en un 12%, mientras que el biodiesel de origen animal, mucho más saturado que los anteriores, tan sólo incrementaba un 3% los NO_x . Wyatt *et al.* [95] encontraron la misma tendencia en su trabajo. Compararon la emisión de NO_x del biodiesel de soja con la de tres biodiesel procedentes de grasas animales, todos mezclados al 20% con diesel convencional, siendo la emisión de las mezclas con biodiesel de grasas animales, con mayor saturación que las vegetales, un 3-6% menor que con la mezcla de soja.

Knothe *et al.* [96] ensayaron diesel convencional, éster metílico oleico (C18:1), éster metílico palmítico (C16:0) y éster metílico láurico (C12:0), en un motor diesel de seis cilindros bajo un ciclo transitorio. Encontraron que la emisión de óxidos de nitrógeno con ésteres saturados disminuía respecto al diesel de referencia, un 4% con palmítico (C16:0) y un 5% con láurico (C12:0), mientras que la misma emisión incrementaba un 6% respecto al diesel cuando se usaba oleico (C18:1). Los autores apuntaron no al número de cetano sino a las posibles diferencias de los ésteres puros en cuanto a temperatura adiabática de llama y formación de distintos productos intermedios durante la combustión para explicar estas diferencias. También en el trabajo ya comentado de Tat [20] se midió mayor concentración de NO_x con biodiesel insaturado, de soja, que con biodiesel más saturado, de aceite usado.

Finalmente, McCormick *et al.* [89] ensayaron con biodiesel de distintas materias primas, tanto puros como mezclados al 20% con diesel de referencia, bajo azufre, en dos motores modernos con sistemas de inyección a muy alta presión, uno de ellos *common rail*. Encontraron que la saturación del biodiesel influía de la misma manera antes comentada, pero en menor medida que para motores más antiguos.

3.4.1.4. Medidas propuestas para eliminar el efecto del biodiesel en la emisión de NO_x .

En general, dos son las medidas que más ampliamente han sido comentadas en bibliografía para eliminar el incremento de óxidos de nitrógeno al sustituir diesel por biodiesel. La primera de ellas consiste en una modificación de la inyección, que como

ya se ha discutido aquí es la causa más probable del incremento de NO_x. La segunda, utilización de biodiesel más saturado. Ambas posibilidades se comentan a continuación:

- Muchos autores encuentran que, mediante retrasos en la inyección, se logra obtener la misma emisión de NO_x con diesel y biodiesel, si bien se reduce la ventaja del biodiesel en cuanto a menor emisión de hollín [26][67][73][97]. Los mapas de inyección diesel están optimizados por cada fabricante, basados en el *trade-off* de NO_x y hollín. La utilización de biodiesel en estos motores permite retrasar la inyección, disminuyendo así la emisión de NO_x, sin afectar de forma excesivamente negativa al hollín, gracias al contenido en oxígeno del biodiesel. Por ejemplo, Graboski *et al.* [26] encontraron, con datos recogidos de otros autores, que en los motores DDC (Detroit Diesel Corporation) aumentaba la emisión de NO_x con biodiesel puro un 10% aproximadamente, mientras que la de partículas disminuía un 65%. En motores Cummins, la emisión de NO_x no variaba con el combustible (diesel o biodiesel), pero las partículas sólo disminuían con biodiesel un 25%. La razón estaba, según estos mismos autores [26][79], en la distinta optimización que habían realizado ambos fabricantes. También el sistema de inyección empleado influye en el modo en que esta optimización de los parámetros de la inyección puede realizarse, pues como se ha comentado con anterioridad las causas y magnitud del adelanto de la inyección con biodiesel dependen de si la inyección se realiza con sistemas PLN, inyector-bomba o *common rail*.

Leung *et al.* [98] proponen variaciones de diversa naturaleza en la inyección, no sólo en el inicio de la misma, para optimizar las emisiones con biodiesel. Estos autores [98] encontraron mayores emisiones de NO_x con biodiesel, pero demostraron que estableciendo convenientemente la presión y el adelanto de inyección y las dimensiones de los componentes de la bomba de inyección se reducen las emisiones de NO_x con biodiesel al comparar con diesel, sin perjudicar las de partículas e hidrocarburos totales. Por el contrario, modificaciones individuales de alguno de esos tres parámetros podían conducir a menores emisiones de NO_x pero perjudicando alguna de las otras emisiones contaminantes [98].

Interesante es la aportación de Last *et al.* [31], quienes proponen una optimización conjunta de la inyección y del EGR. Con la calibración original del motor (Navistar turboalimentado) en cuanto a inicio de la inyección y EGR, estos autores encontraron incrementos de NO_x y descensos de partículas para las mezclas de 20 y 50% de biodiesel. Modificando el inicio de la inyección cuando se operaba con mezclas de biodiesel, consiguieron disminuir su emisión de NO_x un 7%, aproximadamente, sin penalizar la emisión de partículas obtenida para esa mezcla combustible con la calibración original del motor. La disminución de NO_x era del 20% si se permitía que las partículas emitidas alcanzaran el valor obtenido con el combustible diesel y la calibración original. El siguiente paso de Last *et al.* [31] fue optimizar el EGR. Seleccionaron la mezcla del 20% de biodiesel y un inicio de inyección con el que se obtenía menor emisión de NO_x, partículas, hidrocarburos totales y monóxido de carbono que con diesel convencional y la calibración original. Aumentando el EGR conseguían disminuir los NO_x un 10% adicional, sin penalización significativa en el consumo de combustible, partículas y resto de emisiones gaseosas. Otros autores [99][100] también consiguieron disminuciones de NO_x con biodiesel aumentando la tasa de EGR, sin penalización significativa en la emisión de partículas.

Por último, Tat *et al.* [101][102] estudiaron la forma de implementar de forma flexible cambios en la inyección del motor. Realizaron diversas pruebas con un sensor de la marca Ford para la detección de la composición del combustible. Este

sensor es similar a los sensores dieléctricos empleados en la línea de alimentación de combustible de los vehículos FFV de alcohol y gasolina basado en la medida de la constante dieléctrica del combustible. Los autores comprobaron que la respuesta del sensor era independiente de la materia prima de origen del biodiesel, pero suficientemente distinta de la respuesta ante combustible diesel. El comportamiento ante mezclas diesel-biodiesel fue lineal con la composición. Concluyeron que el sensor podía ser usado para ajustar el inicio y la duración de la inyección, además de otros parámetros de la misma se deseara, en función de la cantidad de biodiesel presente en la mezcla combustible. La respuesta del sensor fue relativamente independiente de la temperatura de suministro del combustible y del contenido en metanol y agua del mismo.

- Por otra parte, otros autores proponen la utilización de biodiesel con mayor grado de saturación para disminuir la emisión de óxidos de nitrógeno. Chapman *et al.* [103] estudiaron dos posibilidades para reducir la emisión de NO_x de mezclas de biodiesel con diesel, ambas orientadas a aumentar la saturación del combustibles y así disminuir los óxidos de nitrógeno (ver Figura 3.9). Por un lado, aumentaron la saturación del biodiesel mezclando 85% de biodiesel de soja y 15% de un aditivo a base de ésteres saturados compuesto por 60% de éster metílico caprílico (C8:0) y 40% de éster metílico cáprico (C10:0). Los autores eligieron ésteres saturados de cadena corta para compensar el empeoramiento de las propiedades de flujo en frío con la saturación, con la esperable mejora debida a la menor longitud de cadena (ver capítulo 2). Probaron este nuevo biodiesel aditivado en mezcla al 20% con diesel convencional en cuatro modos estacionarios, y se observó una disminución del 2.8% respecto de la misma mezcla al 20% de biodiesel sin aditivar. Por otra parte, estos autores [103] también aumentaron la saturación del biodiesel de soja mediante un proceso de hidrogenación. Los resultados en los mismos modos y con mezclas al 20% con diesel mostraron un descenso del 1.5% de la emisión de NO_x con la mezcla de biodiesel hidrogenado, respecto a la de biodiesel normal.

Estos mismos autores posteriormente, Chapman *et al.* [104], exploraron más profundamente la posibilidad de aumentar la saturación del biodiesel a través de la hidrogenación del aceite de partida. Redujeron el índice de yodo del aceite de soja hasta un valor de 90 disminuyendo la cantidad de ésteres linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3), a costa de aumentar la de oleico (C18:1). Probaron este biodiesel mezclado al 50% con diesel convencional y obtuvieron descensos de NO_x en cinco de los ocho modos ensayados. Curiosamente, los modos donde la mezcla de biodiesel tuvo mayor emisión fueron los tres de menores revoluciones de motor. Los autores señalaron como posibilidad de futuro que, trabajando convenientemente sobre el proceso de hidrogenación, se pueden conseguir mezclas de diesel y biodiesel con menor emisión de NO_x que el diesel de referencia, y sin empeorar las propiedades de flujo en frío.

Szybist *et al.* [49] probaron una modificación de la materia prima del biodiesel. Comprobaron experimentalmente que una mezcla de diesel con 20% de biodiesel de soja emitía más NO_x que el diesel puro, en torno al 3-5%. Pero una mezcla con el mismo porcentaje de biodiesel pero modificado (mayor contenido en éster oleico (C18:1) y menor en éster linoleico (C18:2)), la emisión no fue diferente de la del diesel. Los autores no pudieron concluir cuál era la causa de la menor emisión de esta segunda mezcla respecto de la primera, si bien el grado de saturación del mismo podía ser la causa. Aunque el número de cetano y la compresibilidad eran ligeramente diferentes, los autores concluyeron que estas diferencias no justificaban

la variación de NO_x . Tampoco encontraron diferencias apreciables en la temperatura máxima en el cilindro ni en la liberación de calor.

Finamente, McCormick *et al.* [105] y Lin *et al.* [106] y proponen medidas diferentes a las dos ya comentadas:

- Realizar las mezclas diesel-biodiesel con combustible diesel de bajo contenido en aromáticos [105]. Al aumentar el contenido en aromáticos, aumentaron no sólo las partículas emitidas (tendencia esperada según lo expuesto en el apartado 3.4.2), sino también los NO_x [107]. Los autores estimaron que una mezcla de diesel y biodiesel al 20%, si el diesel empleado tuviera sólo un 26% de aromáticos, emitiría los mismos NO_x que un combustible diesel de 32% de aromáticos. Otros autores [108] no encuentran relación entre el contenido en aromáticos del gasóleo y la emisión de óxidos de nitrógeno.
- Usar aditivos con el biodiesel que disminuyan los NO_x . Los autores [105] probaron varios de estos aditivos, siendo los más efectivos el peróxido de di-terc-butilo (DTBP) y el nitrato de etil hexilo (EHN). Estos compuestos elevan considerablemente el número de cetano, disminuyendo la combustión premezclada. Ambos aditivos se mostraron más efectivos con mezclas al 20% de biodiesel que con biodiesel puro, por lo que los autores concluyeron que estos compuestos elevan el número de cetano del combustible diesel.
- Elegir convenientemente el antioxidante empleado. McCormick *et al.* [105] probaron TBHQ, un antioxidante empleado en el biodiesel para mejorar su estabilidad (ver capítulo 2). Una mezcla de 20% en biodiesel y 0.2% de TBHQ emitió menos NO_x (0.7% menos) que la misma mezcla sin antioxidante. Esta disminución, aunque escasa, fue estadísticamente significativa al 99.5% de confianza, pero estuvo acompañada de un incremento en la emisión de partículas del 9%. McCormick *et al.* concluyeron que la utilización de antioxidantes para la reducción de NO_x es un campo que debía ser ampliamente estudiado. En esta línea, Hess *et al.* [109] estudiaron el efecto que varios antioxidantes comúnmente empleados en el biodiesel tenían sobre la emisión de óxidos de nitrógeno en mezclas de biodiesel al 20% con diesel convencional. La concentración de antioxidante empleada fue en todos los casos de 1000 ppm. BHA se mostró como el más efectivo, reduciendo la emisión de NO_x de la mezcla (20% biodiesel) un 4.4%, alcanzando así el valor correspondiente al diesel convencional. Este descenso fue estadísticamente significativo. Otros aditivos (tocoferoles, TBHQ) no mostraron este comportamiento.
- Lin *et al.* [106] propusieron la utilización de emulsiones agua-biodiesel para disminuir los óxidos de nitrógeno. En su artículo estos autores estudian varios parámetros de la emulsión pero no realizan ensayos en motor para cuantificar el descenso (si alguno) de los NO_x .

3.4.1.5. Resumen del apartado.

- La mayoría de los autores consultados, ver Figura 3.10, miden un ligero incremento de óxidos de nitrógeno (10-15%) al emplear biodiesel, si bien también es posible encontrar en literatura trabajos que no encuentran diferencias significativas o incluso miden pequeñas disminuciones de NO_x con biodiesel.

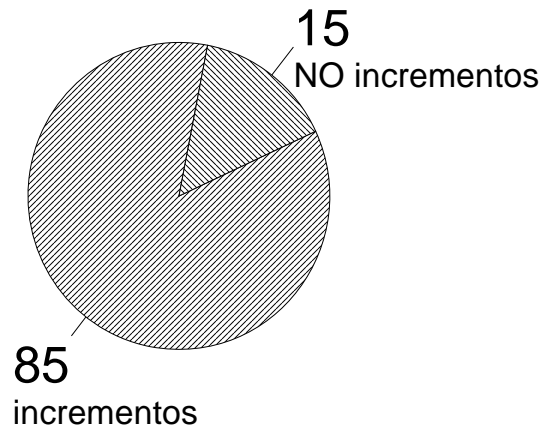


Figura 3.10. Estimación porcentual del número de autores que encuentran incrementos de NO_x con biodiesel.

- Existen varios argumentos en bibliografía para justificar el incremento de óxidos de nitrógeno con biodiesel. El adelanto de la combustión debido al ligeramente mayor número de cetano del biodiesel, la mayor disponibilidad de oxígeno o el incremento en la temperatura adiabática de llama, entre otros, han sido empleados, pero dichas razones no están claras y han sido cuestionadas por varios autores.
- En los últimos años, el adelanto de la inyección con biodiesel se ha impuesto como “causa más probable” del incremento de NO_x al usar biodiesel. Tal adelanto se debe no sólo a las diferencias en cuanto a propiedades físicas (viscosidad, velocidad del sonido, compresibilidad) entre diesel y biodiesel, argumento válido sólo en sistemas de inyección PLN, sino también al modo en que el control electrónico de los motores actúa sobre el sistema de inyección, argumento válido para cualquier sistema de inyección controlado electrónicamente.
- La materia prima de origen del biodiesel ha mostrado influencia en la emisión de óxidos de nitrógeno. De forma general, la emisión de este contaminante es mayor cuanto mayor es el grado de insaturación del biodiesel o menor es la longitud de cadena del mismo.
- Algunos autores proponen medidas para eliminar el efecto del biodiesel en los óxidos de nitrógeno. La corrección del inicio de la inyección y el incremento del grado de saturación del biodiesel son las dos más comentadas, pero otras propuestas han sido mencionadas en bibliografía. De todas ellas, la corrección del inicio de la inyección es la que ofrece un mayor potencial, ya que en algunos trabajos comentados en este apartado se lograron descensos de NO_x al retrasar la inyección sin penalización sustancial en la emisión de partículas.

3.4.2. Opacidad del humo y partículas.

3.4.2.1. Composición de las partículas diesel.

Se considera partícula Diesel a cualquier materia en estado líquido o sólido presente en los gases de salida de un motor diesel que se encuentre en condiciones aproximadamente ambientales [63][110]. Las partículas Diesel están compuestas por dos fracciones fácilmente separables mediante un proceso de extracción química [1][63]:

- Una fracción insoluble que puede tener compuestos orgánicos e inorgánicos denominada comúnmente ISF, en la que prevalece principalmente el carbono (hollín), acompañado por otros compuestos tales como sulfatos, sales, agua y materiales inorgánicos.

- Una fracción orgánica soluble (SOF), denominada así por su solubilidad en el disolvente orgánico empleado en la extracción, compuesta por hidrocarburos y otros compuestos orgánicos procedentes directamente del combustible [111][112][113] y del aceite lubricante [114][115], o bien de reacciones en el interior de la cámara de combustión en el caso del combustible inyectado [114][116].

Aunque la separación de las partículas diesel en ISF y SOF es la más ampliamente extendida en bibliografía, no es la única. Algunos trabajos (ver revisión en [26]) utilizan métodos térmicos para separar las partículas en dos fracciones, una volátil denominada VOF y compuesta por hidrocarburos y otros compuestos orgánicos y agua, y otra fracción no volátil, principalmente formada por hollín.

En todo caso, e independientemente del método utilizado para determinar la composición de las partículas, los dos principales componentes de éstas son el hollín, presente en la ISF si se emplea extracción química o en la fracción no volátil si se emplean métodos térmicos, y los hidrocarburos y demás compuestos orgánicos, que forman parte de la SOF en el caso de la extracción química o de la VOF en el caso de los métodos térmicos.

El hollín es un aglomerado de pequeños núcleos carbonosos formados inicialmente a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase condensada (PCA) [63], o bien por la deshidrogenación de moléculas de combustible sometidas a temperaturas locales muy elevadas [117][118], si bien esta última forma no es común en motores de encendido por compresión [63]. Estos primeros núcleos crecen posteriormente mediante procesos de coagulación, agregación y formación de racimos (*clusters*), descritos en [63].

Los compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, que forman parte de las partículas, lo hacen mediante procesos de condensación y adsorción que tienen lugar durante su recorrido por el sistema de escape, donde el descenso de temperatura se hace más rápido [63]. El grado con el que los procesos de adsorción y condensación participan en la formación de partículas depende de la composición del aerosol, de la presión parcial de los hidrocarburos en fase gaseosa y de la temperatura y grado de dilución, principalmente [63][119].

Otras sustancias forman parte de las partículas, aunque en mucha menor medida [63]. Es el caso del agua, cenizas, metales, sulfatos o nitratos. Para una mayor aclaración sobre el origen de estos compuestos, además del hollín y compuestos orgánicos anteriormente descritos, y del proceso de formación de partículas, se recomienda la lectura del capítulo 2 de [63].

3.4.2.2. Efecto del biodiesel en la emisión de hollín, opacidad y masa total de partículas.

Aunque algunos investigadores han recogido en sus trabajos incrementos en la emisión de partículas al sustituir el diesel convencional por biodiesel [62][120][121], la tendencia casi unánime encontrada en bibliografía es una disminución en el material particulado al incrementar la concentración de biodiesel en la mezcla combustible [1][2][26][35][52][59][61][63][76][122]. Las razones propuestas para justificar este comportamiento son ampliamente desarrolladas en el apartado 3.4.2.3.

En la Environmental Protection Agency (EPA) [28], como ya se ha mencionado en el apartado anterior, se recopilaron artículos en los que se ensayó diesel convencional, biodiesel de distintos orígenes y mezclas diesel-biodiesel (ver [28] para mayor información sobre la metodología seguida en esta recopilación). Ajustando los

valores de emisión de partículas recogidos en los trabajos con el porcentaje de biodiesel presente en las mezclas ensayadas se obtuvo la ecuación (3.4). Este resultado fue estadísticamente significativo al nivel de confianza del 95%. La representación gráfica de esta ecuación se muestra en la Figura 3.11, donde se observa que el descenso estimado de partículas con biodiesel puro es de casi el 50%.

$$\frac{PM}{PM_d} = e^{-0.6384 \cdot z_b} \quad (3.4)$$

donde:

PM , PM_d : emisión de material particulado con una mezcla diesel-biodiesel cualquiera y con diesel convencional, respectivamente.

z_b : fracción volumétrica de biodiesel en el combustible.

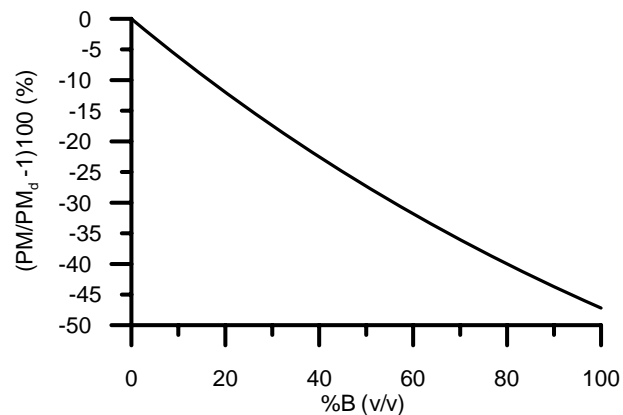


Figura 3.11. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de PM según la proporción de biodiesel en la mezcla combustible.

Krahl *et al.* [71] recopilaban varios artículos europeos en los que se ensayaba biodiesel de colza, tanto puro como en mezclas. Aunque de forma general estos autores obtuvieron un descenso de masa de partículas con biodiesel, el efecto del mismo dependía del tipo de motor y de las condiciones ensayadas. Para motores de inyección directa en el ensayo de trece modos, típico de motores de transporte pesado, no se obtuvieron diferencias significativas en la masa de partículas con diesel y biodiesel. Para el resto de motores de inyección directa y ciclos, los descensos con biodiesel eran del 20-40%. En motores de inyección indirecta este efecto beneficioso del biodiesel era mayor, en torno al 40%, en línea con lo obtenido por EPA [28].

Otros autores encuentran incluso mayores descensos de partículas con biodiesel. En [12] se recogen resultados de algunos trabajos desarrollados en institutos de investigación, en Estados Unidos. El descenso de material particulado fue hasta el 45% para una mezcla con 20% en biodiesel, en alguno de los trabajos recogido. En otros trabajos se ensayó biodiesel puro, midiéndose descensos de partículas del 70%. En todos ellos se menciona el contenido en oxígeno del biodiesel como la principal causa de dichos descensos. En otro proyecto de investigación desarrollado en Australia, se midió un descenso de partículas con biodiesel puro del 90%. Canakci *et al.* [33] ensayaron dos biodiesel puros, de soja y aceite usado, y obtuvieron un descenso con ambos del 65% en el material particulado respecto al gasóleo convencional. Kado *et al.* [123] y en un proyecto australiano [15] se recogen descensos del 75 y 91%, respectivamente.

Muy pocos autores son los que no encuentran diferencias significativas en la emisión de partículas al comparar diesel y biodiesel [29] y los que encuentran aumentos de partículas con biodiesel [30][78][120]. Cuando esto ocurre, se debe generalmente a

que el descenso de la fracción insoluble (ISF) se ve compensado por un notable incremento de la fracción soluble de las partículas (SOF), la cual está ampliamente aceptado que aumenta con biodiesel [1][2][26][30][40][63][124], debido principalmente al aumento de los hidrocarburos procedentes del combustible, mientras que los del aceite lubricante permanecen prácticamente constantes [52][58][76][88][125]. El aumento de SOF con biodiesel se debe posiblemente a su menor volatilidad, que permite que los hidrocarburos condensen y sean recogidos como partículas [1]. Yamane *et al.* [44] emplearon medios ópticos para visualizar el chorro en el interior de la cámara de un motor monocilíndrico de inyección directa, y observaron que su vaporización y mezcla con aire era peor que con diesel, lo cual, según los autores, justificaba en parte los incrementos de SOF típicamente recogidos con biodiesel. La reducción de la ISF se debe principalmente a la menor emisión de hollín con biodiesel, como ya se ha justificado ampliamente [1][2][26][38][44][63].

Hansen *et al.* [30] ensayaron el ciclo de trece modos con diesel y biodiesel puro en un motor de seis cilindros y 170 kW, turboalimentado e inyección directa. Mientras la opacidad fue significativamente menor con biodiesel, la masa de partículas fue mayor, debido al incremento de SOF (como porcentaje). Schumacher *et al.* [124] midieron en sus ensayos descensos de partículas del 65% con biodiesel puro. También midieron descensos de hollín y aumentos de SOF, aunque no aportan datos. Bagley *et al.* [126] ensayaron varios modos estacionarios con diesel y biodiesel puro de soja. La emisión de partículas fue, en general, ligeramente menor con biodiesel. La fracción insoluble disminuyó considerablemente, pero también hubo un aumento pronunciado de la SOF, tanto en porcentaje como en valores absolutos. Lapuerta *et al.* [2] recogieron una disminución en la ISF al incrementar la concentración de biodiesel (procedente de girasol y cardo), pero la masa de hidrocarburos adsorbida por las partículas se mantuvo prácticamente constante, dando como resultado un incremento en la SOF (como fracción, no en valores absolutos).

Por otra parte, no está claro en bibliografía si la emisión de partículas de las mezclas diesel-biodiesel se comporta linealmente con el porcentaje de cada uno de los combustibles. Según la recopilación de EPA [28] mencionada anteriormente, la disminución de partículas con el porcentaje de biodiesel no es lineal, siendo en términos relativos más efectivos bajos porcentajes de mezcla (ver Figura 3.11). En el artículo de Haas *et al.* [36] comentado anteriormente la emisión del biodiesel puro fue 50% menor que la del diesel, y la de las mezclas con 20% biodiesel (B20) fue 20% menor, por lo cual parece que menores porcentajes de mezcla son, proporcionalmente, más efectivos que mayores porcentajes. Sin embargo, más porcentajes de mezcla habrían sido necesarios para asegurar esta conclusión. Lapuerta *et al.* [127] ensayaron un diesel de referencia y mezclas con biodiesel de girasol al 25, 50, 75 y 100%. También estos autores encontraron que la reducción relativa de partículas que se obtenía con la mezcla de 25% de biodiesel era mayor que las reducciones adicionales al aumentar el porcentaje de biodiesel en la mezcla. . Ensayando en condiciones transitorias, Armas *et al.* [128] también encontraron este mismo efecto con mezclas al 30% de biodiesel. Yamane *et al.* [44] recogen en su trabajo un gráfico procedente de otro autor en el que se representa el porcentaje de disminución de hollín frente al contenido en oxígeno del combustible, y se observa un comportamiento no lineal, siendo bajos contenidos en oxígeno, proporcionalmente, más efectivos. Last *et al.* [31] emplearon el ciclo de 13 modos en sus ensayos con diesel convencional y mezclas al 10, 20, 30, 50 y 100% de biodiesel de soja. Promediando todos los modos, la emisión de partículas descendió con biodiesel, pero dicho descenso fue, sorprendentemente, del 30% aproximado para todas

las mezclas. Por ello los autores concluyeron que grandes contenidos de biodiesel en el combustible no conseguían mayores reducciones en las partículas.

Otros autores, por el contrario, encuentran que el descenso de partículas con biodiesel es lineal con el porcentaje del mismo en el combustible. Graboski *et al.* [40] ensayaron diesel y tres biodiesel puros de diferentes materias primas, además de mezclas al 20%. La reducción de partículas fue lineal con el porcentaje de mezcla y, por tanto, con el porcentaje de oxígeno en el combustible. Graboski *et al.* [40] recogen también datos de un trabajo anterior con un motor diferente y con mezclas al 20, 35, 70 y 100% de biodiesel en el que también la reducción de partículas fue lineal. Y en la recopilación bibliográfica publicada por este mismo autor (Graboski *et al.* [26]) se recogen varios trabajos en los que la reducción de partículas fue igualmente lineal, justificado por los autores por el contenido en oxígeno, también lineal, de las mezclas.

Varios trabajos estudian la influencia conjunta del biodiesel y otras variables, como el grado de carga del motor, la calidad del diesel de referencia, la antigüedad del motor o la temperatura de operación del mismo:

- Leung *et al.* [98] estudiaron el efecto del biodiesel sobre la emisión de partículas al variar el grado de carga en un motor monocilíndrico. Ensayaron diesel convencional y biodiesel puro a 1500 rpm y variando el grado de carga. El biodiesel disminuyó la emisión de partículas en todos los modos, pero este descenso era más notable a alta carga. Los autores concluyeron que el oxígeno de la molécula de biodiesel es más efectivo en la disminución de partículas durante la combustión por difusión, que es más importante a alta carga. A baja carga domina la combustión por premezcla, en la que la importancia de la presencia de oxígeno en la combustión es menor al ser mayor la calidad de la mezcla. Durbin *et al.* [77] recogen en su trabajo tres artículos donde se encontró que el biodiesel baja las partículas en alta carga, pero no en baja carga, debido al elevado incremento de SOF con biodiesel en este último caso. Hamasaki *et al.* [41] realizaron ensayos en un motor monocilíndrico de inyección directa, a régimen constante y variando el grado de carga. Compararon la opacidad del gas de escape con diesel convencional, un biodiesel puro de colza y tres biodiesel puros de aceite usado. La opacidad disminuía con todos los biodiesel en alta carga. En baja carga no había diferencias, quizá por el reducido valor absoluto de la medida. Last *et al.* [31] ensayaron el ciclo de 13 modos con diesel y varias mezclas con biodiesel de soja. En general, en los modos de alta carga el biodiesel emitió menos partículas, pero en los modos de baja carga la tendencia se invirtió. Según los autores, se debió a un fuerte incremento de la SOF en estos modos, en línea con lo presentado por Durbin *et al.* [77]. Por el contrario, Lapuerta *et al.* [127] encontraron que la disminución de partículas con biodiesel, en un rango intermedio de cargas, era mayor en los modos de más bajas cargas, debido a que en estas condiciones la temperatura en el interior de la cámara es relativamente baja, y en el caso de un combustible diesel, muy heterogéneo, dificulta la evaporación y posterior combustión de los hidrocarburos más pesados.
- Krahl *et al.* [129] compararon la emisión de partículas con biodiesel puro de colza y con dos diesel distintos, uno de ellos con mayor número de cetano y menor contenido de azufre. El biodiesel disminuyó la emisión de partículas si se comparaba con el diesel de peor calidad, pero dicha emisión fue prácticamente la misma cuando se comparaba con el de mayor calidad. Tanto el número de cetano como el contenido en azufre fueron utilizados como argumentos por los autores para justificar esa tendencia. EPA [28] diferenció en su recopilación los combustibles diesel empleados. Aunque la reducción de partículas fue de casi el 50% al emplear

biodiesel puro (ver Figura 3.11) cuando no se distinguía el diesel de referencia, fue de sólo el 35% cuando se comparaba el biodiesel con un diesel denominado *clean* (baja densidad, mayor número de cetano y temperaturas más bajas de destilación).

- EPA [28] también encontró diferencias en la emisión de partículas cuando se ensayaba con motores fabricados durante 1991-1993. Aunque los autores de esta recopilación no justificaron este comportamiento, dicho periodo coincide casualmente coincide con la entrada en vigor en USA de nuevas y más restrictivas normativas medioambientales. Con este tipo de motores, la emisión de partículas con biodiesel puro disminuyó 60% respecto al diesel convencional, mientras que en motores más antiguos o más modernos la emisión descendía sólo un 35%.
- En condiciones de motor frío, las bajas temperaturas en la cámara de combustión dificultan la atomización, evaporación y combustión. En estas condiciones, el biodiesel, menos volátil y con mayor viscosidad que el diesel, puede ver reducida su ventaja en cuanto a emisión de partículas o incluso incrementar dicha emisión respecto de la del gasóleo convencional [14][128][130], si bien este comportamiento no es unánime [39][123]. Armas *et al.* [128] ensayaron exclusivamente condiciones transitorias, incluyendo dos transitorios de par a régimen constante, uno de régimen a par constante, uno de arrastre a combustión y uno de arranque. Emplearon como combustibles dos biodiesel puros procedentes de aceite usado y aceite de girasol, y un combustible diesel de referencia, además de mezclas del diesel con ambos biodiesel al 30 y 70%. En todos los transitorios, excepto en el de arranque, encontraron que el biodiesel disminuía considerablemente la opacidad durante todo el transitorio, tanto más cuanto mayor era la proporción de biodiesel en la mezcla. Los autores justificaron el pico de opacidad en los transitorios por el fuerte incremento de dosado relativo y el lento descenso de la tasa de EGR, ambos parámetros monitorizados a lo largo de los transitorios, y también por el arrastre del hollín acumulado en las paredes del tubo de escape. En el transitorio de arranque, la opacidad del biodiesel resultó mayor que la del diesel, debido a que en condiciones frías la mayor viscosidad y menor volatilidad del biodiesel dificultan la atomización, evaporación y posterior combustión. Martini *et al.* [130] ensayaron tres biodiesel de diferentes materias primas (puros y en mezclas al 30%) en dos vehículos de similares características, siguiendo el ciclo de conducción europeo. En este trabajo se empezaron las mediciones en frío. En uno de los vehículos, la emisión de partículas con biodiesel puro sólo disminuyó un 2-3%, e incluso en la parte correspondiente a los ciclos urbanos, el biodiesel incrementó las partículas en un 38-40%. También se midieron en estas condiciones frías notables incrementos de hidrocarburos y monóxido de carbono con biodiesel. De igual forma, Tinaut *et al.* [14] ensayaron el ciclo de homologación europeo de vehículos ligeros, iniciando las medidas en condiciones de motor en frío, en dos vehículos de 1.9 y 2.1 litros, con mezclas al 5, 10, 20, 50 y 100% de biodiesel de girasol. Encontraron que, en promedio, la reducción de partículas con biodiesel puro fue de sólo el 8%, y que para bajos contenidos en biodiesel dicha emisión era superior (20-30%) a la del diesel convencional. Por el contrario, otros autores recogen resultados distintos a los anteriores. Kado *et al.* [123] ensayaron un ciclo transitorio de 1060 segundos de duración con diesel convencional y cinco biodiesel puros de diferentes materias primas. Con independencia del combustible, la emisión de partículas cuando se iniciaban las medidas con el motor frío eran superiores a cuando se iniciaban en caliente, en línea con lo esperado. Pero en este caso, la emisión de los biodiesel siempre fue menor que la del diesel de referencia (en promedio, un 75% menor), tanto en frío como en caliente. Graboski *et al.* [39] ensayaron un ciclo transitorio

para motores pesados con diesel y mezclas de biodiesel de soja al 20, 35, 65 y 100%. De forma similar a Kado *et al.* [123], encontraron que la emisión de partículas era siempre superior, independientemente del combustible, cuando el ciclo se comenzaba en condiciones frías de motor, y que la emisión de las mezclas con biodiesel, con independencia de si los ensayos se iniciaban en frío o caliente, era menor que la del diesel. En condiciones frías, el biodiesel puro disminuía la emisión de partículas en un 63%, y en caliente en un 67%.

3.4.2.3. Causas del descenso de material particulado con biodiesel.

En este apartado se presentan las principales razones manejadas por los autores para justificar el descenso de material particulado al sustituir el diesel convencional por biodiesel:

- El contenido de oxígeno en la molécula de biodiesel, que permite, a igualdad de aire en la admisión, una combustión más completa incluso en zonas de la cámara donde la combustión es localmente rica [1][2][26][52][58][63][76][88][122], además de una mayor oxidación del hollín formado [1][63]. A continuación se comentan algunos de los trabajos que más claramente estudian la influencia del oxígeno del combustible en la emisión de partículas.

Frijters *et al.* [131] ensayaron varios combustibles oxigenados, algunos de ellos biodiesel. En base a los resultados obtenidos, concluyeron que la emisión de partículas estaba fuertemente correlacionada con el contenido en oxígeno del combustible.

Schmidt *et al.* [58] utilizaron aire enriquecido en oxígeno como oxidante en la combustión y observaron una disminución significativa en la emisión de partículas de un motor de cuatro cilindros, turboalimentado e inyección directa. Sin embargo, para obtener disminuciones de partículas similares a las anteriores a base de oxígeno en el combustible, la concentración necesaria de oxígeno resultó ser menor. Esta experiencia demostró que la presencia de oxígeno en la cámara de combustión es mucho más eficaz en la disminución del material particulado formado si se encuentra formando parte del propio combustible, estando así presente incluso en zonas localmente ricas, precursoras de partículas y de otros contaminantes.

En un estudio realizado por Choi *et al.* [52] en un motor monocilíndrico de inyección directa, un gasóleo convencional y una mezcla de éste con 20% de octadeceno obtuvo mayor emisión de PM (entre el 20 y el 40% según los modos) que una mezcla del mismo gasóleo con 20% de éster metílico de soja. El octadeceno ($C_{18}H_{36}$) es un combustible que tiene un enlace doble, con lo cual su composición atómica es muy similar a la del biodiesel de soja, sin embargo no tiene oxígeno. Su conclusión fue que la composición del combustible diesel tiene un efecto despreciable en la emisión de partículas en comparación con el contenido en oxígeno, que fue considerado por los autores como el factor más influyente en su reducción. Esta conclusión no es del todo acertada, ya que como se discutirá en el tercer punto de esta lista la adición de octadeceno disminuyó la concentración de partículas, respecto al diesel puro, en varios de los modos ensayados.

Sison *et al.* [132] realizaron ensayos con dos combustibles oxigenados, uno de ellos biodiesel, y un gasóleo convencional en un motor monocilíndrico con acceso óptico a la cámara de combustión y en otro policilíndrico. Los autores comprobaron que la generación de hollín en la cámara (motor monocilíndrico) era menor con los combustibles oxigenados, y que, coherentemente, la opacidad en el escape (motor policilíndrico) era también menor.

- Aunque muy relacionado con el anterior, además del contenido en oxígeno del biodiesel se debe considerar que la necesidad estequiométrica de aire en el caso del biodiesel es menor [1][2][3][63]. La probabilidad de aparición de zonas localmente ricas precursoras de formación de partículas es, pues, menor con biodiesel.
- Ausencia de compuestos aromáticos en el biodiesel, que son precursores de la formación de hollín [2][58][63][76][88]. Schmidt *et al.* [58] disminuyeron la cantidad de aromáticos en la mezcla combustible incorporando al gasóleo convencional un 50% de octadecano ($C_{18}H_{38}$), obteniendo como resultado una clara disminución del material particulado. Esta reducción era mayor cuando se empleaba una mezcla del gasóleo de referencia con 50% de biodiesel de soja. Los autores lo justificaron porque, en este segundo caso, al aporte de oxígeno del biodiesel se unía la reducción de aromáticos en la mezcla combustible.

Knothe *et al.* [96] ensayaron en un motor de seis cilindros, 14 litros e inyección directa un diesel convencional, varios biodiesel, y dos hidrocarburos puros, dodecano y hexadecano. La disminución de material particulado fue del 45-50% con ambos hidrocarburos, y mucho mayor con los biodiesel (73-83%). Aunque los autores no lo indicaron, es de suponer que el diesel empleado tuviera un contenido en aromáticos del 25%, aproximadamente, y por tanto de sus resultados se puede concluir que tanto contenido en aromáticos como el de oxígeno es significativo.

En el estudio de Choi *et al.* [52], comentado anteriormente, se concluía que la composición del diesel (su contenido en aromáticos) no influía en la emisión de partículas, pero sí el contenido en oxígeno del combustible. Esta conclusión no parece del todo correcta puesto que, aunque en algunos modos no hubo diferencias, la mezcla de diesel y 20% de octadecano tuvo menor emisión de partículas que el diesel puro en otros modos, llegando a alcanzar disminuciones de hasta el 25% en uno de ellos. De los gráficos mostrados por los autores [52] puede concluirse que ambos, contenido en aromáticos y en oxígeno, son significativos en la emisión de partículas, si bien el oxígeno lo es en mayor medida.

- El adelanto del inicio de la combustión al emplear biodiesel, ya mencionado en el apartado 3.4.1 y más ampliamente en el 3.3, que permite que las partículas formadas durante la combustión permanezcan más tiempo en la cámara, sometidas a una alta temperatura y en presencia de oxígeno, lo que facilita su posterior oxidación [1][58][59][88]. Este adelanto de la combustión se puede deber a:
 - ✓ Un adelanto del inicio de la inyección al emplear biodiesel, cuyas causas ya han sido convenientemente descritas en los apartados 3.3 y 3.4.1.2 diferenciando entre los diferentes sistemas de inyección. Choi *et al.* [52] ensayaron diesel puro y mezclado con 20 y 40% de biodiesel en un motor con sistema de inyección PLN. Comprobaron que la emisión de partículas aumentaba al retrasar el inicio de la inyección, independientemente del combustible empleado. La emisión de partículas disminuía un 50%, aproximadamente, cuando la inyección se adelantaba seis grados de giro del cigüeñal, de 1 a 7 °CA antes del punto muerto superior (PMS). Cuando la inyección estaba más retrasada (después del PMS), la emisión de partículas era menos sensible al inicio de la misma.
 - ✓ El mayor número de cetano del biodiesel hace que el tiempo de retraso químico sea más corto, y en consecuencia se produce un adelanto de la combustión. Sin embargo, varios estudios han demostrado que un mayor número de cetano apenas disminuye la emisión de material particulado. Schmidt *et al.* [58] no encontraron variación significativa de estas emisiones al comparar un gasóleo convencional con número de cetano de 43 con el mismo gasóleo pero aditivado con 0.5% de EHN para tener un número de cetano de 54. Estos mismos autores

ensayaron también mezclas de diesel con 50% de octadecano y 50% de biodiesel, respectivamente, obteniendo menor emisión de partículas en ambos casos. Los autores concluyeron que dicha reducción se debía a la reducción de aromáticos, en ambas mezclas, y al aporte de oxígeno, en la mezcla con biodiesel, pero no su mayor número de cetano. La opinión de la escasa influencia del número de cetano es también compartida por otros autores [13][52][107][131]. Además, no debe olvidarse que las diferencias de número de cetano entre diesel y biodiesel son pequeñas.

- Recientemente se han estudiado las características físico-químicas del hollín formado con diesel y biodiesel, resultando diferentes. Varios autores han comprobado que estas diferencias favorecen la oxidación del hollín del biodiesel una vez formado, y por tanto puede ser una razón de la disminución de emisión de hollín y partículas con este combustible. Boehman *et al.* [56] recogieron partículas emitidas por un motor diesel alimentado con diesel convencional y una mezcla de éste con 20% de biodiesel de soja. Con una balanza de termogravimetría (TGA), eliminaron la VOF calentando en atmósfera inerte. Posteriormente, enfriaban y volvían a calentar el hollín en atmósfera oxidante, identificando la temperatura a la que se empezaba a quemar. Dicha temperatura resultó ser menor con la mezcla de biodiesel, efecto muy interesante para la regeneración de los filtros de partículas en el escape de los nuevos vehículos diesel. Los autores realizaron también fotografías con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), resultando que el hollín de las mezclas era más amorfo y, por tanto, justificaba la mayor reactividad encontrada en el TGA. Los autores relacionaron la morfología del hollín con el contenido en aromáticos del combustible, que es el responsable de la estructura más ordenada del hollín del diesel respecto de la del biodiesel. Estos mismos autores (Song *et al.* [133]) ampliaron su estudio con otro diesel convencional y un biodiesel puro de soja. Los mismos ensayos en TGA mostraron que el hollín del biodiesel puro se oxidaba mucho más rápido. Fotografías con TEM en distintas etapas de la oxidación mostraron que el mecanismo de oxidación del biodiesel es único. En las primeras etapas de oxidación del hollín del biodiesel se forma una estructura tipo cápsula, con un hueco interno que facilita el contacto entre el carbón y el oxígeno del aire. Según los autores, para que este mecanismo de oxidación tenga lugar es importante la presencia de grupos oxigenados en el hollín, que sí aparecen en el biodiesel y no en el diesel. Otras características del hollín, como su estructura inicial o su distribución de poros, son menos importantes según los propios autores.

Jung *et al.* [134] utilizaron un horno y dos analizadores de movilidad diferencial (DMA) para estudiar la velocidad de oxidación del hollín de diesel y biodiesel, y buscar con los resultados obtenidos la ecuación de Arrhenius asociada. Para más información sobre su metodología e instalación experimental puede consultarse [134] (y otros artículos recogidos en [134]). Sus resultados mostraron que el hollín del biodiesel se oxidaba hasta seis veces más rápido.

Martos [135] recogió partículas de un motor diesel funcionando con diesel convencional y biodiesel puro procedente de aceite usado. Ensayó en cuatro modos estacionarios, y mediante fotografías realizadas con TEM encontró que, en general, las partículas del biodiesel eran más pequeñas pero también más enracimadas, lo cual puede justificar una mayor facilidad de oxidación.

- La ausencia de azufre en la composición elemental del biodiesel, que elimina la formación de los sulfatos que se encuentran en la fracción insoluble de las partículas [1][2][52][76], y que actúa como centro de adsorción de hidrocarburos, fenómeno conocido como *scrubbing* [136]. Debido a la cada vez menor contenido en azufre de

los gasóleos de automoción, esta diferencia de contenido entre diesel y biodiesel es ya poco importante.

- Aunque la volatilidad del biodiesel es menor, debe tenerse en cuenta que la curva de destilación del mismo es mucho más plana que la del diesel, resultando así que el punto final de ebullición del biodiesel es generalmente menor que el del diesel (ver capítulo 2), y esto disminuye la posibilidad de que las fracciones más pesadas del combustible no se vaporicen y puedan aparecer como hidrocarburos adsorbidos en las partículas [2][63].

Ullman *et al.* [107] realizaron ensayos en un ciclo transitorio con una matriz de combustibles, sin incluir biodiesel, diseñada para estudiar el efecto que el contenido en azufre, en oxígeno, en aromáticos y el número de cetano tienen sobre la emisión de material particulado. Según sus resultados, el número de cetano del combustible y el contenido en aromáticos no fue significativo, mientras que el contenido en oxígeno y en azufre sí lo fueron. Un incremento del 1% en el contenido en oxígeno reducía el material particulado en un 6-7%, mientras que una disminución de 100 ppm en el contenido en azufre reducía la emisión de partículas en un 3-5%.

3.4.2.4. Influencia de las características del biodiesel.

Varios autores estudian la influencia de la materia prima del biodiesel. En la recopilación de EPA [28] comentada anteriormente se encontró que la emisión de partículas con los biodiesel de origen animal era menor que la de los biodiesel de origen vegetal, sin que los autores justificaran esta tendencia. Similarmente, Kado *et al.* [123] ensayaron cinco biodiesel puros diferentes y un diesel convencional. La emisión de partículas de todos los biodiesel fue muy inferior a la del diesel, siendo estas diferencias mayores cuando el biodiesel procedía de grasa animal.

Graboski *et al.* [40] ensayaron varios ésteres puros y biodiesel procedentes de materias primas convencionales. Estos autores no encontraron que la emisión de partículas tuviese relación con el contenido en oxígeno de los ésteres (porque en todos era muy similar) ni con la longitud de cadena. Observaron que la emisión de partículas con cualquier biodiesel era prácticamente la misma, excepto cuando el número de cetano del biodiesel era inferior a 45 o su densidad superior a 895 kg/m³, casos en los que la emisión se incrementaba. No obstante, la densidad no se debe considerar como una propiedad que afecte por sí misma a la emisión de partículas, sino de forma indirecta a través, por ejemplo, de los sistemas de corrección de humos en condiciones transitorias, los cuales limitan el volumen de combustible inyectado. Graboski *et al.* [40] también probaron ésteres metílicos y etílicos. Aunque la escasez de datos impidió sacar conclusiones definitivas, parecía según los autores que la emisión de partículas no dependía del alcohol empleado en la transesterificación. Sin embargo, otro autor recogido en Graboski *et al.* [26] encontró menor emisión de partículas del éster metílico de colza respecto de su homólogo etílico, lo cual se puede justificar por el menor contenido en oxígeno de los ésteres etílicos, en torno a un 5% menor.

Tat [20] ensayó sólo un diesel convencional y dos biodiesel procedentes de soja y aceite usado. La reducción de partículas de ambos biodiesel respecto al diesel fue del 40% aproximadamente, sin que hubiese diferencia con el tipo de biodiesel. También Canakci *et al.* [33] ensayaron biodiesel de soja y aceite usado, y tampoco ellos encontraron variación de la emisión de partículas con la materia prima del biodiesel. Haas *et al.* [36] ensayaron en un motor DDC de seis cilindros e inyección directa dos biodiesel puros y en mezclas al 20% con diesel convencional. La composición elemental de los biodiesel fue muy similar, pero no así su grado de saturación. Los

autores encontraron que la disminución de partículas era del 20% con las mezclas y de más del 50% con los biodiesel puros, sin importar cuál. Los autores concluyeron que sólo el contenido en oxígeno es importante (el mismo para todos los biodiesel) y no su nivel de saturación. La misma conclusión alcanzaron Knothe *et al.* [96], quienes ensayaron éster metílico oleico (C18:1), palmítico (C16:0) y láurico (C12:0). Encontraron que la disminución de partículas fue menor con los ésteres láurico y palmítico que con el éster oleico, pero no mucho mayor, debido según los autores al ligeramente mayor porcentaje de oxígeno.

En cuanto a la variación de SOF en función de la composición del biodiesel, Schmidt *et al.* [58] encontraron una disminución de la misma al aumentar el grado de insaturación del biodiesel, que justificaron porque el punto de ebullición de los ésteres metílicos disminuye con el número de dobles enlaces (ver capítulo 2), dificultando que estos compuestos puedan condensar y ser adsorbidos en las partículas.

3.4.2.5. Distribución de tamaños de partículas.

Aunque actualmente sólo la masa total de partículas se encuentra limitada, el tamaño de las mismas es incluso más importante debido a la distinta naturaleza y comportamiento que las partículas pueden tener según su tamaño. Muchos trabajos se han centrado en los últimos años en el estudio de las distribuciones de tamaños de partículas [137][138][139], e incluso algunos autores indican que este parámetro podría estar limitado en un futuro [140][141]. Más aún, varios estudios muestran que, aunque la masa de partículas se ha reducido enormemente en las últimas décadas, el número de partículas, especialmente las más pequeñas, ha experimentado un fuerte incremento [140][141][142][143].

Si bien algunos autores remarcan que la peligrosidad de las partículas según su tamaño puede ser distinta en función del combustible empleado [6], en general se acepta que las partículas más pequeñas son más peligrosas debido a las siguientes razones:

- Tienen mayor tiempo de residencia en la atmósfera. Kittelson [141] recoge que el tiempo de residencia de las partículas de diámetro 0.1-10 μm es de una semana. Estas partículas tienen mayor probabilidad de inhalación, disminuyen la visibilidad atmosférica y contribuyen al ensuciamiento de edificios [141].
- Tienen mayor superficie específica, que facilita la adsorción de compuestos orgánicos potencialmente cancerígenos [142][143][144].
- Debido a su menor diámetro, pueden penetrar más profundo en el sistema respiratorio, alcanzando incluso los pulmones [141][142][144][145] y a la corriente sanguínea [144]. De hecho, estas partículas han sido relacionadas con varias enfermedades e infecciones del sistema respiratorio [141][144].
- Aunque las trampas de partículas de los vehículos y, en general, todo tipo de filtros son efectivos en la reducción de masa de partículas, algunos autores encuentran que no eliminan las partículas más pequeñas [134][141].

Una distribución genérica, ideal, de partículas se presenta en [137][141][142], ver Figura 3.12. Es habitual encontrar una primera moda núcleos o moda nucleación formada por partículas menores de 50 nm y que contiene entre el 50 y 90% de todas las partículas emitidas, cuantificadas como número de partículas y no masa de partículas. A continuación una moda acumulación entre 50 nm y 1 μm , en la cual se concentra entre el 80 y 95% de la masa de partículas. En diámetros superiores a 1 μm puede aparecer una tercera moda (moda gruesa) compuesta por muy pocas partículas, pero con importancia si se estudian las distribuciones de masa de partículas debido al gran

tamaño de éstas. Algunos equipos, como el SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), no detectan esta moda porque miden hasta tamaños cercanos a 1 μm , pero no superiores.

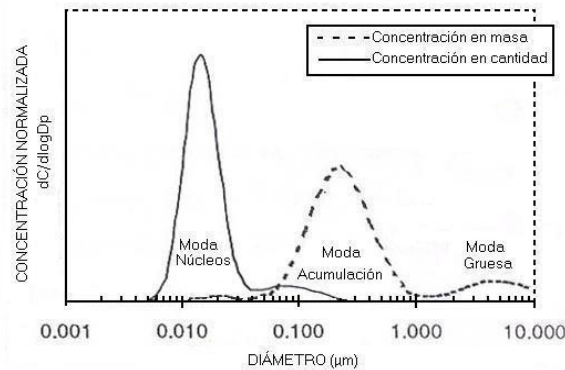


Figura 3.12. Distribución típica de tamaños de partículas (recogida en [137]).

3.4.2.6. Efecto del biodiesel en la distribución de tamaños de partículas.

Resulta complicado estudiar la influencia del biodiesel en las distribuciones de tamaños de partículas. Los autores coinciden en señalar que estas distribuciones son muy sensibles a parámetros de la dilución (grado de dilución, temperatura y humedad del aire de dilución) y a parámetros de funcionamiento de motor (presión e inicio de inyección) [1][142]. Quizá por ello Hansen *et al.* [30] encontraron que al comparar diesel y biodiesel había diferencias de tamaño medio y de concentración de hasta diez veces. Además, la repetitividad de las medidas no suele ser muy alta [144][146], especialmente cuando se trata de la moda núcleos. Maricq *et al.* [146] encontraron que esta moda es muy sensible a la temperatura de la sonda de muestreo y a fenómenos difíciles de cuantificar como la adsorción/desorción de hidrocarburos. Desantes *et al.* [147] también encontraron una fuerte variabilidad de esta moda, que justificaron por la presencia de fenómenos de nucleación, coagulación y adsorción de material volátil que no son bien conocidos y necesitan mayor investigación.

No es fácil, por tanto, cuantificar el efecto del biodiesel en la distribución de partículas. Por un lado, la ausencia de azufre y la menor emisión de hidrocarburos totales (ver apartado 3.4.3) puede justificar la disminución de las partículas más pequeñas con biodiesel, ya que el azufre ha sido relacionado en muchos artículos con la formación de la moda núcleos [141][148]. Por otra parte, las propiedades físicas del biodiesel y el control electrónico del motor pueden aumentar la presión de inyección y adelantar la inyección (ver apartados 3.3 y 3.4.1.2), ambos efectos relacionados con mayor cantidad de partículas más pequeñas [6][149].

Con todo, parecen ser mayoría los autores que encuentran mayor emisión de partículas más pequeñas, contadas en número, con biodiesel. Krahel *et al.* [129][150] ensayaron un biodiesel puro de colza y un diesel convencional en el ciclo de trece modos. En la distribución promedio de todos los modos encontraron que el biodiesel emitía mayor número de partículas entre 10 y 40 nm, pero menor número para diámetros mayores de 40 nm. Estos mismos autores ampliaron su estudio en [151], incluyendo varios combustibles diesel y cuatro mezclas de biodiesel puros de soja, colza y palma. Para estos cuatro biodiesel, volvieron a encontrar que la concentración de partículas más pequeñas (menos de 30-40 nm) medida con un SMPS era mayor con todos los biodiesel. La concentración de partículas mayores de 40 nm, medida con SMPS y ELPI (*Electrical Low-Pressure Impactor*), era igualmente menor con los biodiesel.

Jung *et al.* [134] ensayaron con biodiesel puro de colza y diesel convencional en un modo estacionario. Encontraron que el biodiesel disminuía considerablemente el número y volumen de partículas a partir de 50 nm, resultando en una reducción del diámetro medio de la distribución (de 80 nm con diesel a 62 nm con biodiesel). Sin embargo, la concentración de las partículas más pequeñas (7-10 nm) aumentó con biodiesel. Considerando todo el rango de medición, la concentración total de número y volumen de partículas fue 38 y 82% menor con biodiesel, respectivamente.

Bünger *et al.* [152] ensayaron el ciclo de trece modos con gasóleo convencional y biodiesel puro de colza. Midieron distribuciones de masa de partículas con un BLPI (*Berner Low-Pressure Impactor*) y distribuciones de número de partículas con un SMPS (ver [152] para más información). Sorprendentemente, estos autores encontraron con el BLPI que la masa de partículas era mayor con el biodiesel para casi todos los diámetros (midieron hasta 11.3 μm), siendo esta diferencia mayor cuanto menor era el diámetro de las partículas. Sin embargo, con el SMPS concluyeron que las distribuciones eran muy similares con diesel y biodiesel. Sólo encontraron diferencias en los modos de ralentí, donde el diesel convencional emitió mayor número de partículas entre 20 y 90 nm, y menor en el resto del rango de medición empleado, que fue 10-400 nm.

Tsolakis *et al.* [6] ensayaron tres modos estacionarios con gasóleo convencional y biodiesel de colza en un motor monocilíndrico. Midieron distribuciones de número de partículas obtenidas con un ELPI entre 80 nm y 10 μm , y las expresaron también en masa de partículas suponiendo densidad constante de 1 g/cm^3 . En general, el número de partículas resultó mayor con biodiesel, pero la masa de partículas lo fue con diesel, coherentemente además con la menor opacidad medida con el biodiesel. El diámetro medio de las distribuciones resultó menor con biodiesel. Según los propios autores, disminuciones de la masa de partículas suelen estar acompañadas de aumentos del número de partículas más pequeñas.

Armas *et al.* [3] ensayaron un diesel convencional y dos mezclas al 30% con dos biodiesel procedentes de aceite usado en cinco modos estacionarios. En general encontraron un ligero descenso del diámetro medio de las concentraciones al emplear las mezclas con biodiesel, y también un descenso de la concentración total de número de partículas.

Lue *et al.* [143] afirman que el biodiesel emite más partículas de diámetro menor de 2 micras, y lo justifican asimilando el argumento ampliamente aceptado de que al reducir la masa de partículas se disminuye también el diámetro de éstas. Más aún, en sus pruebas midieron el número de partículas menores de 2 μm con un monitor láser GRIMM cuando alimentaban un motor con diesel convencional y mezclas al 20 y 30% del mismo con biodiesel de aceite usado. Encontraron que la concentración total disminuía con la mezcla al 20%, y aumentaba con el 30%, sin que los autores encontraran justificación a ese comportamiento. Quizá la variación en el grado de dilución (que fue fijado entre 10 y 15 según los propios autores) pueda ser el responsable de estas diferencias.

Bagley *et al.* [126] ensayaron un diesel convencional y biodiesel puro de soja en un motor de inyección indirecta y varios modos estacionarios. En general, encontraron que el volumen de partículas submicrónicas disminuía entre un 55 y 65% al emplear biodiesel, si bien la repetitividad de sus medidas no fue buena, pero estas distribuciones se desplazaban hacia diámetros más pequeños con biodiesel. Los autores no expresaron dichas conclusiones en términos de número de partículas.

Munack *et al.* [120] ensayaron un ciclo de cinco modos en un tractor agrícola con diesel y biodiesel puro de colza. Encontraron un aumento general del número de partículas con biodiesel, si bien en diámetros entre 7 y 10 nm, y mayores de 180 nm la concentración de partículas con biodiesel era menor. En otro trabajo, este mismo autor (Munack *et al.* [144]) midió la distribución de tamaños de partículas entre 10 y 300 nm con diesel convencional y biodiesel de colza, encontrando que la concentración de partículas con biodiesel era mayor en el rango 10-20 nm, y menor en el resto. También emplearon un ELPI con rango entre 30 nm y 1 μm , encontrando que en todo el rango la concentración de partículas era menor con biodiesel.

Lapuerta *et al.* [153] ensayaron dos biodiesel, puros y en mezclas al 30 y 70%, procedentes de aceites usados pero sometidos a diferentes grados de estrés térmico. Encontraron una disminución del diámetro medio de las partículas, pero ésta se debía más a la disminución de las partículas más grandes que al aumento de las más pequeñas.

Aakko *et al.* [148] es el único autor consultado que encontró que el número de partículas más pequeñas disminuía con biodiesel. Estos autores realizaron medidas de distribuciones de partículas con BLPI, ELPI y SMPS en un motor de autobús alimentado con diesel, biodiesel puro de colza y una mezcla de ambos al 30% de biodiesel. Con BLPI tomaron distribuciones de masa de partículas entre 50 nm y 10 μm , y encontraron que para la mayor parte del rango de medición la masa de partículas disminuía al aumentar el porcentaje de biodiesel en la mezcla. Con independencia del combustible, la concentración pico de masa de partículas se encontraba en torno a los 100 nm. Con ELPI el rango de medida fue entre 40 nm y 1 μm , y encontraron que la concentración de número de partículas disminuía con el biodiesel, y que con independencia del combustible la mayoría de partículas se recogían en el rango 40-300 nm. Para medir partículas en un rango menor, estos autores también emplearon un SMPS con rango 10-400 nm, resultando de nuevo en una disminución del número de partículas con el porcentaje de biodiesel. Con SMPS, la concentración pico estuvo situada en los 20 nm para los tres combustibles, mostrando una moda núcleos mucho mayor que la moda acumulación. Los autores concluyeron que la moda núcleos tan pronunciada se debía al alto contenido en azufre de los combustibles (400 ppm en el diesel y 80 ppm en el biodiesel), que a la vez era responsable de la menor cantidad de partículas más pequeñas con biodiesel. Al realizar la misma medida con un diesel reformulado con menos de 10 ppm de azufre, esta moda núcleos desapareció por completo.

Finalmente, algunos autores no encuentran cambios significativos en el tamaño de las partículas emitidas con diesel y biodiesel. Turrio-Baldasari *et al.* [29] ensayaron un diesel convencional y una mezcla del mismo con 20% de biodiesel de colza en un motor de inyección directa, seis cilindros, turboalimentado. El biodiesel puro, aunque no ensayado, no cumplía la especificación en cuanto a contenido total en ésteres y glicerina. Tras realizar análisis con microscopio electrónico de transmisión, concluyeron que la composición, morfología y tamaño de las partículas eran los mismos, con independencia del combustible. En concreto, la mayoría de las partículas se encontraban en el rango 60-300 nm. Chen *et al.* [154] ensayaron diesel y biodiesel puro de soja en un motor monocilíndrico y tres modos estacionarios, encontrando que el diámetro de las concentraciones de partículas, medidas con SMPS, apenas cambiaba con el combustible. Por el contrario, la concentración total en número y masa, suponiendo densidad constante de 1.2 g/cm³, sí fue distinta. El biodiesel disminuyó la concentración total de número de partículas en un 24-42%, y la de masa en un 40-49%. Lapuerta *et al.* [2], basándose en técnicas ópticas aplicadas a filtros de partículas

recogidos en un minitúnel de dilución encontraron una fuerte disminución del número de partículas con biodiesel, pero sólo un ligero incremento de su diámetro medio al emplear biodiesel.

3.4.2.7. Resumen del apartado.

- Al sustituir en el motor el combustible diesel por biodiesel, la mayoría de autores encuentran una clara disminución del material particulado (ver Figura 3.13). Varias razones han sido expuestas en este apartado para justificar tal tendencia, destacando el contenido en oxígeno dentro de la molécula del biodiesel, que dificulta la aparición de zonas localmente ricas en el interior de la cámara de combustión, y la ausencia de compuestos aromáticos en el biodiesel, que han sido relacionados en literatura con la formación de hollín.

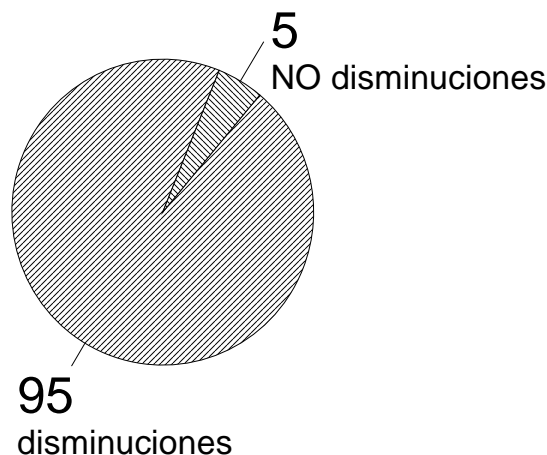


Figura 3.13. Estimación porcentual del número de autores que encuentran disminuciones del material particulado al alimentar el motor con biodiesel.

- Según algunos estudios, las características físico-químicas del hollín formado a partir de biodiesel favorecen su oxidación una vez formado, más de lo que ocurre con diesel convencional. Este efecto es muy interesante para la regeneración de filtros de partículas en el escape de los nuevos vehículos diesel.
- Cuando los autores no encuentran descensos en el material particulado con biodiesel, se debe a un fuerte incremento de la SOF (hidrocarburos adsorbidos). Está totalmente aceptado en bibliografía que la fracción insoluble de las partículas, ISF, formada principalmente por hollín, disminuye con biodiesel, y ampliamente aceptado que la SOF aumenta con biodiesel.
- En general, los autores encuentran que la materia prima de origen del biodiesel no tiene influencia en la emisión de partículas. El contenido en oxígeno parece ser el parámetro más importante, y éste es prácticamente el mismo con independencia de la materia prima.
- Según lo anterior, cabría esperar que el material particulado se comportara linealmente con la proporción de biodiesel en mezclas diesel-biodiesel. Aunque algunos autores encuentran dicho comportamiento lineal (dos artículos y una revisión han sido mencionados en este trabajo), otros concluyen que bajos porcentajes de mezcla son, en términos relativos, más efectivos que porcentajes mayores de biodiesel (tres artículos y una revisión mencionados aquí).
- Existe poca bibliografía que estudie el efecto del biodiesel sobre la emisión de partículas en condiciones frías de motor. De forma general, puede afirmarse que la emisión de partículas en estas condiciones es superior con independencia de si el combustible es diesel o biodiesel. Cuando la recogida de datos se realiza con el

motor en frío (por ejemplo, durante el arranque del motor) o el peso específico de dichas condiciones es importante en el ciclo ensayado, el biodiesel mostró en algunos trabajos [128][130] un incremento de opacidad y partículas.

- Aunque actualmente no se encuentra regulado, el tamaño de las partículas emitidas es incluso más importante que su masa total, debido a la distinta composición y comportamiento que las partículas pueden tener según su tamaño. Partículas más pequeñas son más peligrosas por su mayor tiempo de residencia en la atmósfera y su mayor probabilidad de inhalación, principalmente.
- Pocos artículos estudian el efecto del biodiesel en las distribuciones de tamaños de partículas. En general, la repetitividad de las medidas no es buena, y parámetros como el grado de dilución o la temperatura y humedad del aire de dilución parecen tener más importancia que el propio combustible y son, al mismo tiempo, difíciles de controlar.
- Con reservas debido a lo expuesto en el punto anterior, los artículos consultados encuentran, en general, mayor emisión de las partículas más pequeñas (en número) y menor emisión de las relativamente más grandes con biodiesel. Esta tendencia es coherente con la menor masa de partículas medida con biodiesel.

3.4.3. Hidrocarburos totales (THC).

3.4.3.1. Efecto del biodiesel en la emisión de hidrocarburos totales.

La mayoría de los autores miden o recogen en sus trabajos grandes descensos en la emisión de hidrocarburos totales (THC) cuando se utiliza biodiesel como combustible [35][50][58][61][122][155][156]. En la Environmental Protection Agency (EPA) [28] se recopilaron 39 artículos, hasta 2001, en los que se ensayó varios combustibles diesel, biodiesel procedentes de distintas materias primas y mezclas. Las características de esta recopilación fueron expuestas en el apartado 3.4.1, y para mayor información puede consultarse directamente el trabajo [28]. Ajustando los valores medidos de hidrocarburos totales (THC) con el porcentaje de biodiesel presente en la mezcla combustible se obtuvo la ecuación (3.5). Este resultado fue estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95%. Su representación gráfica se muestra en la Figura 3.14, donde se observa que la reducción de hidrocarburos totales cuando se emplea biodiesel puro es del 70%, aproximadamente. Es usual encontrar este gráfico en varios trabajos ([72][80], por ejemplo) para representar el comportamiento esperado del biodiesel en cuanto a emisión de hidrocarburos totales.

$$\frac{THC}{THC_d} = e^{-1.1195 \cdot z_b} \quad (3.5)$$

donde:

THC , THC_d : emisión de hidrocarburos totales con una mezcla diesel-biodiesel cualquiera y con diesel convencional, respectivamente.

z_b : fracción volumétrica de biodiesel en el combustible.

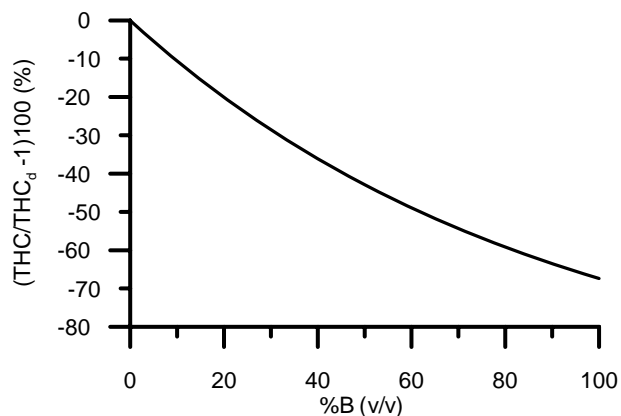


Figura 3.14. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de hidrocarburos totales según la proporción de biodiesel en el combustible.

Krahl *et al.* [71] recopilaron varios artículos europeos en los que se ensayaba biodiesel de colza. Concluyeron que el efecto del biodiesel en la emisión de hidrocarburos no dependía, aparentemente, del tipo de motor (inyección directa o indirecta) ni de las condiciones de ensayo (ciclos transitorios o modos estacionarios). Los gráficos mostrados por los autores muestran descensos en los hidrocarburos del 20-40% al sustituir el combustible diesel por biodiesel, y por tanto menores que los del EPA [28]. Estos mismos autores con ensayos propios, Krahl *et al.* [150], recogieron descensos de más del 50% al sustituir combustible diesel por biodiesel. Shaheed *et al.* [17] también encontraron menos hidrocarburos al comparar biodiesel de coco con diesel convencional, en motor monocilíndrico y varios modos estacionarios. Shi *et al.* [157] realizaron ensayos a plena carga con régimen variable, y a régimen constante con carga variable, con diesel y biodiesel al 20%. En todos los casos encontraron descensos de hidrocarburos con la mezcla de biodiesel comprendidos entre el 21 y 23%, que justificaron por el mayor número de cetano de la mezcla de biodiesel. Nwafor [158] realizó ensayos con diesel y varias mezclas de biodiesel de colza, a régimen constante y carga variable, en un motor monocilíndrico de inyección indirecta. En todas las condiciones de funcionamiento encontró descensos muy significativos de hidrocarburos, mayores cuanto mayor era la proporción de biodiesel en la mezcla combustible. La emisión de hidrocarburos con biodiesel puro resultó 2.5 veces menor que con gasóleo convencional. Alam *et al.* [32] encontraron en un motor Navistar pesado de inyección directa que el contenido en azufre del combustible diesel no influía en los hidrocarburos totales, pero sí el contenido en biodiesel. Con alguna excepción, las mezclas de diesel y biodiesel al 20% dieron menor emisión que sus respectivos gasóleos.

Son muy pocos autores los que no encuentran descensos en la emisión de THC con biodiesel, y cuando lo hacen, se puede deber en muchos casos a la baja proporción de biodiesel en el combustible o a la baja lectura del analizador. Aakko *et al.* [148] ensayaron un motor Volvo 9.6 de 210 kW bajo el ciclo de 13 modos. Como combustible utilizaron un diesel convencional y varios biodiesel de colza, soja y aceite usado, tanto puros como en mezclas al 30% de biodiesel. En promedio, la emisión de hidrocarburos totales descendió con biodiesel, aunque los valores obtenidos con la mezcla del 30% no fueron estadísticamente distintos de los obtenidos con diesel. El descenso de hidrocarburos con biodiesel fue más acusado sin catalizador. Por otra parte, el uso del catalizador de oxidación más una trampa de partículas eliminó casi por completo los hidrocarburos emitidos (disminuciones del 94-99%), independientemente del combustible empleado. Turrio-Baldassarri *et al.* [29] compararon diesel puro y una mezcla de éste con 20% de biodiesel procedente de aceite de colza. No observaron diferencias en la emisión de hidrocarburos totales con ambos combustibles, si bien esto

pudo ser debido al bajo porcentaje de mezcla, tal y como ocurrió en Aakko *et al.* [148]. Hamasaki *et al.* [41] realizaron ensayos en un motor monocilíndrico de inyección directa, a régimen constante y variando el grado de carga. Compararon la emisión de hidrocarburos totales con diesel convencional, con un biodiesel puro de colza y con un biodiesel puro de aceite usado, siendo ligeramente mayor la del biodiesel de colza que la del diesel. La emisión del biodiesel de aceite usado fue un 50% superior a la del diesel. Labeckas *et al.* [45] ensayaron diesel convencional y mezclas con 5, 10, 20, 35 y 100% de biodiesel de colza en un motor de aspiración natural, cuatro cilindros e inyección directa. No pudieron observar tendencias claras con el tipo de combustible al ser muy baja la medida absoluta de hidrocarburos, siempre por debajo de 20 ppm. Serdari *et al.* [70] comprobaron en sus ensayos que la emisión de THC no se veía afectada por el tipo de combustible, diesel o biodiesel, pero la lectura de su analizador fue menor que la precisión del mismo.

No existe unanimidad en si el descenso de hidrocarburos con biodiesel se comporta linealmente con el porcentaje de biodiesel. En [12] se recogen los resultados de un proyecto de investigación en el que se ensayaron tres motores distintos con diesel, biodiesel y una mezcla de ambos al 20% de biodiesel. El descenso de los hidrocarburos totales fue del 20-31% con la mezcla (comparando con el gasóleo empleado) y del 72-94% con el biodiesel puro, por lo que puede concluirse que el descenso fue aproximadamente lineal. Peterson *et al.* [78] ensayaron un diesel convencional y dos biodiesel de colza (metílico y etílico), además de mezclas en distintas proporciones, en vehículos equipados con motores de inyección directa, turboalimentado, con *intercooler* y bajo un ciclo transitorio. La emisión de hidrocarburos descendía linealmente con el porcentaje de ambos biodiesel, hasta más del 50% para biodiesel puro. Por el contrario, Last *et al.* [31] encontraron que bajos porcentajes de biodiesel disminuían considerablemente las emisiones, mientras que mayores porcentajes no disminuían en la misma proporción los hidrocarburos. Utilizaron un combustible diesel convencional y mezclas de éste con 10, 20, 30, 50 y 100% de biodiesel de soja. La emisión de hidrocarburos con biodiesel puro fue un 75% menor que con diesel. Con sólo el 10 y 20% de biodiesel, los hidrocarburos se reducían el 28 y 32%, respectivamente. En la correlación obtenida por EPA [28] (mostrada en la ecuación (3.5) y en la Figura 3.14) también se observa la misma tendencia: menores porcentajes de biodiesel son, en términos relativos, más efectivos. Al aumentar el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible, el descenso adicional de emisiones de THC es cada vez menor.

Conjuntamente con el uso del biodiesel, algunos parámetros y condiciones de operación del motor han sido estudiados en bibliografía en relación a su influencia sobre la emisión de hidrocarburos totales. Es el caso del grado de carga, el catalizador de oxidación, la presión de inyección o las características del diesel convencional empleado como referencia.

- El grado de carga ha sido estudiado por varios autores [2][159][47], concluyéndose que los hidrocarburos totales disminuyen con el grado de carga, independientemente del uso de biodiesel. La disminución de THC con el grado de carga puede ser en parte debida a las mayores temperaturas alcanzadas en la cámara de combustión, y al adelanto de la inyección y menor tasa de EGR en condiciones de alta carga (Storey *et al.* [160] comprobó que los hidrocarburos aumentaban al retrasar la inyección y al aumentar la tasa de EGR). Charlet *et al.* [159] ensayaron un motor de inyección indirecta en el ciclo de trece modos. Comprobaron que los modos de mayor emisión de hidrocarburos (y también de mayor CO) fueron los de baja carga, y que el biodiesel (de colza) emitía menos THC que el gasóleo convencional en casi

todos los modos, en torno al 25% en promedio. Lapuerta *et al.* [2][47] también midieron descensos de hidrocarburos con el grado de carga, independientemente del combustible. Estos autores ensayaron biodiesel de cardo y de girasol, puros y en mezcla con diesel convencional, y concluyeron que el biodiesel disminuía la concentración de hidrocarburos en el escape en todos los grados de carga. Muñoz *et al.* [161] encontraron que el biodiesel sólo disminuía la concentración de hidrocarburos, en relación al diesel, en modos de baja carga.

- El uso del catalizador de oxidación también ha sido estudiado en bibliografía. Aakko *et al.* [148] ensayaron un motor Volvo 9.6 de 210 kW bajo el ciclo de 13 modos. Como combustible utilizaron un diesel convencional y varios biodiesel de colza, soja y aceite usado, tanto puros como en mezclas al 30% de biodiesel. En promedio, la emisión de hidrocarburos totales descendió con biodiesel, aunque los valores obtenidos con la mezcla del 30% no fueron estadísticamente distintos de los obtenidos con diesel. El descenso de hidrocarburos con biodiesel fue más acusado sin catalizador. Por otra parte, el uso del catalizador de oxidación más una trampa de partículas eliminó casi por completo los hidrocarburos emitidos (disminuciones del 94-99%), independientemente del combustible empleado. Munack *et al.* [120] variaron el porcentaje de biodiesel en la mezcla, y además ensayaron con y sin catalizador de oxidación. Los hidrocarburos disminuyeron en ambos casos al emplear biodiesel, si bien este descenso fue mucho más pronunciado en el ensayo sin catalizador, en la misma línea de lo obtenido por Aakko *et al.* [148].
- Leung *et al.* [98] estudiaron el efecto de la presión de inyección. Ensayaron en un motor monocilíndrico con sistema de inyección PLN un combustible diesel convencional y un biodiesel puro. Eligieron varios modos estacionarios de funcionamiento, y en cada uno de ellos variaron varias condiciones de operación, entre las que se encontraba la presión de inyección. Encontraron que, en todos los casos y con independencia de la presión de inyección, los hidrocarburos totales eran menores el caso del biodiesel, en torno a un 20-40%. La conclusión más importante fue que aumentos en la presión de inyección de 200 a 290 bar conducían a incrementos en torno al 50% en la emisión de hidrocarburos con ambos combustibles, que los autores justificaron por la mayor cantidad de combustible que alcanzaba las paredes de la cámara de combustión. Si esto es así, tal vez se debiera a que el sistema de mezcla no estaba optimizado para ninguno de los combustibles. En todo caso, estas presiones de inyección son muy inferiores a las existentes en los sistemas de inyección más actuales, por lo que nuevos ensayos serían necesarios para establecer si el efecto del biodiesel sobre la emisión de THC depende de la presión de inyección.
- También el tipo de diesel convencional utilizado como referencia y para mezclas parece influir, según algunos autores, si bien la tendencia a descender con el biodiesel no se altera. EPA [28] encontró que si se compara frente a un diesel llamado por ellos *clean* (alto cetano, baja densidad, bajos puntos de destilación), entonces la emisión del biodiesel era sólo 50% menor. Para diesel convencional era 70% menor. Krahle *et al.* [151] midieron descensos de entre 30-40% con los biodiesel ensayados, respecto del diesel convencional. Tales descensos fueron menores cuando se comparó con los combustibles diesel reformulados, en torno al 20%. Estos combustibles tenían menor contenido en aromáticos y mayores números de cetano.

3.4.3.2. Causas del descenso de la emisión de hidrocarburos totales con biodiesel.

Varias razones justifican estos descensos son expuestas en la literatura consultada para justificar el fuerte descenso de los hidrocarburos totales al emplear biodiesel:

- El contenido en oxígeno [63][155][12][87] del biodiesel, que permite una combustión más limpia, e incluso puede mejorar la eficiencia de la combustión según algunos autores [12]. Rakopoulos *et al.* [27] recopilaron artículos y concluyeron que la concentración de hidrocarburos totales en el escape disminuía al incrementar el oxígeno presente en la cámara, ya por el uso de combustibles oxigenados como por enriquecimiento en oxígeno del aire admitido en el cilindro.
- El mayor número de cetano [63][30][155][157] del biodiesel. Combustibles con un bajo número de cetano tienen mala característica de inflamabilidad, aumentando considerablemente la probabilidad de que parte del combustible inyectado no se queme y sea emitido por el escape. Además, al aumentar el número de cetano disminuye el tiempo de retraso, y menores tiempos de retraso han sido relacionados en bibliografía con menores emisiones de hidrocarburos totales [46][162].
- La fracción más pesada del combustible diesel suele ser menos volátil que la del biodiesel, tal y como ya se comentó en el capítulo 2 y apartado 3.4.2.2, pudiéndose vaporizar y quemar con mayor dificultad y aumentando, en consecuencia, la emisión de hidrocarburos totales [63].
- Aunque no se hace alusión en la bibliografía consultada, también el adelanto de la inyección que se produce al sustituir el diesel convencional por biodiesel (ver apartados 3.3 y 3.4.1) puede en parte justificar el descenso de las emisiones de THC, cuya magnitud y causas dependen del sistema de inyección empleado, tal y como ya se ha comentado. Storey *et al.* [160] estudiaron el efecto del adelanto de la inyección sobre varias emisiones. Sólo ensayaron diesel convencional, no biodiesel, y comprobaron que al adelantar la inyección se disminuía la emisión de hidrocarburos, especialmente en modos de funcionamiento en los que la inyección estaba muy retrasada. Puesto que el efecto del biodiesel es un adelanto de la inyección, ésta puede ser una causa de la disminución generalizada de THC al sustituir diesel por biodiesel.

Aunque las razones citadas son las manejadas en mayor medida para justificar el descenso de hidrocarburos con biodiesel, algunos autores (Schmidt *et al.* [58], Hansen *et al.* [30], Scholl *et al.* [50]) plantean que el origen de esta disminución de hidrocarburos totales con el biodiesel se debe más a las características de la línea de muestreo y del detector que a las propiedades y composición del combustible utilizado. La sonda del sensor de ionización de llama, FID, se calienta a unos 190 °C con el fin de evitar que los hidrocarburos presentes en los gases de escape condensen sobre las paredes y/o sean absorbidos en el material particulado. Sin embargo, los ésteres metílicos tienen puntos de ebullición más elevados que los del gasóleo convencional, por lo que incluso a dicha temperatura podrían condensar en la sonda antes de alcanzar el detector. Otro factor que puede afectar a su medición es el contenido de oxígeno molecular del biodiesel, el cual afecta a la sensibilidad de estos equipos de medición. Hansen *et al.* [30] ensayaron el ciclo de trece modos con diesel y biodiesel en un motor pesado de inyección directa. Los hidrocarburos disminuyeron un 42% con biodiesel, pero los autores señalaron que este valor era engañoso debido a que temperatura de trabajo de la sonda y del FID podían ser inadecuadas para cuantificar los hidrocarburos emitidos por combustibles más pesados que el diesel, como era el caso del biodiesel. No

obstante, estos autores [30] también mencionaron que el mayor número de cetano del biodiesel podía ser la causa del descenso medido de hidrocarburos.

En esta misma línea de trabajo se sitúa el trabajo de Chang *et al.* [163], quienes desarrollaron dos modelos teóricos de condensación y adsorción de hidrocarburos sobre las partículas para cuantificar el efecto que la temperatura de la sonda de muestreo y el horno del FID tiene sobre la medida de éste. Compararon los resultados teóricos con medidas experimentales obtenidas en un motor de 59 kW, con diesel y mezclas del 20, 50 y 100% de biodiesel de soja. En sus modelos necesitaban varias propiedades físicas de los hidrocarburos, que obtuvieron asumiendo que todos los hidrocarburos emitidos con combustible diesel eran n-dodecano, y los del biodiesel estaban compuestos por los mismos ésteres puros y en la misma proporción que el combustible. Aunque esta hipótesis es obviamente errónea (tal y como se señala en el propio artículo [163]) debido a la naturaleza extremadamente heterogénea de los hidrocarburos emitidos con diesel y biodiesel, sus conclusiones fueron interesantes:

- Experimentalmente, al aumentar el porcentaje de biodiesel en el combustible, disminuyó de forma aproximadamente lineal la emisión de THC. La disminución de THC con biodiesel puro fue del 50%, aproximadamente. Al disminuir la temperatura en la sonda de muestreo y el horno del FID, disminuía también la emisión de hidrocarburos. Aunque esto ocurría con todos los combustibles, el diesel fue más sensible que el biodiesel a la temperatura.
- Según el modelo de condensación de hidrocarburos, no se producía condensación de los mismos a la temperatura habitual de trabajo (190 °C). El modelo sólo predecía la condensación del éster metílico linoleico (C18:2), y sólo a temperaturas por debajo de 90 °C.
- Según el modelo de adsorción, la adsorción de ésteres puros en las partículas era mayor que la de n-dodecano. Cuanto menor era la temperatura, mayor era la cantidad de hidrocarburos adsorbidos en las partículas y que, por tanto, podían quedar retenidos en los filtros y no llegar al horno del FID para su medida. A la temperatura habitual de 190 °C, entre el 1 y 1.3% de los hidrocarburos emitidos por el gasóleo quedaban adsorbidos, y entre el 13.5 y 28.7% de los del biodiesel. Puesto que la reducción de hidrocarburos medida experimentalmente en éste [163] y otros trabajos es mayor, el modelo de adsorción sólo justifica una parte de la reducción de hidrocarburos medida al operar con biodiesel.

3.4.3.3. Influencia de las características del biodiesel.

La materia prima utilizada en la elaboración del biodiesel también ha sido estudiada por varios autores. Canakci *et al.* [33] ensayaron un motor turboalimentado a 1400 rpm y plena carga, con diesel convencional, con biodiesel de aceite usado al 20 y 100% y con biodiesel de soja también al 20 y 100%. El descenso de hidrocarburos con las mezclas al 20% fue del 3.1 y 2.3% respecto al diesel, pero estas pequeñas diferencias no fueron estadísticamente significativas. Los descensos medidos con biodiesel puro fueron mucho mayores, del 46.3 y 42.5%, estadísticamente significativos. A la vista de sus resultados, los autores también concluyeron que la materia prima de origen del biodiesel no tenía influencia sobre la emisión de hidrocarburos totales. Muy similares son los resultados obtenidos por Tat [20], quien midió descensos de hidrocarburos del 50% del biodiesel respecto al diesel, sin que influyera la materia prima de aquél. EPA [28] encontró que la materia prima del biodiesel, si saturado o insaturado, no influía significativamente en la emisión de THC, aunque sí lo hacía (nivel de confianza del 95%) en la de PM, NO_x y CO.

También en relación a la influencia de la materia prima, cabe destacar el trabajo realizado por Graboski *et al.* [40]. Estos autores ensayaron 28 combustibles diferentes, incluyendo varios biodiesel de diferentes materias primas y mezclas de éstos con diesel convencional, en un motor DDC 11.1 y 254 kW y bajo un ciclo transitorio de EPA para vehículos pesados. Los biodiesel procedían de distintas materias primas, tanto convencionales (soja, colza,...) como ésteres metílicos y etílicos puros. El descenso de hidrocarburos totales con biodiesel fue muy notable, desde un 27% en el menor de los casos hasta el 80% en el mayor. Los resultados con ésteres puros mostraron descensos de los hidrocarburos en el mismo rango de variación. Aunque los autores no concluyeron sobre la influencia de la longitud de cadena y el número de enlaces dobles, en sus resultados, representados gráficamente en la Figura 3.15, se observa una disminución con la longitud de cadena y la saturación.

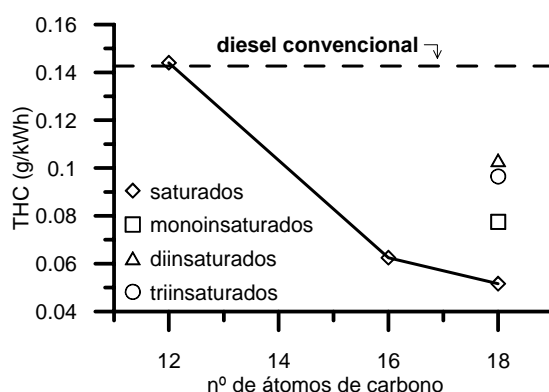


Figura 3.15. Emisión de hidrocarburos totales (THC) en función de la longitud de cadena e insaturación de ésteres metílicos. Datos recogidos en [40].

Knothe *et al.* [96] ensayaron tres ésteres metílicos puros: láurico (C12:0), palmítico (C16:0) y oleico (C18:1). Al igual que Graboski *et al.* [40], concluyeron que al aumentar la longitud de cadena disminuía la emisión de hidrocarburos totales. Con el éster láurico la emisión de THC era incluso mayor que con diesel convencional. La escasez de combustibles no permitió concluir acerca de la influencia del grado de saturación.

Por otra parte, también el efecto del alcohol empleado en la transesterificación ha sido estudiado en algunos trabajos. Los biodiesel ensayados por Graboski *et al.* [40], comentado anteriormente, eran tanto metílicos como etílicos. De sus resultados puede concluirse que no hay tendencia clara en la emisión de THC. En unos casos, los ésteres etílicos mostraron mayor emisión que sus análogos metílicos, en otros ocurrió lo contrario. Peterson *et al.* [78], también mencionado con anterioridad, ensayaron un diesel convencional y dos ésteres, metílico y etílico. Ambos ésteres descendían la concentración de THC respecto de la obtenida con diesel, pero el éster etílico emitió 9% menos que el metílico. Este resultado puede ser debido a la menor volatilidad de los ésteres etílicos.

Finalmente, Monyem *et al.* [46] analizaron la influencia que la oxidación del biodiesel tenía sobre la emisión de hidrocarburos. Emplearon dos biodiesel puros, oxidado y sin oxidar (el índice de peróxidos del biodiesel oxidado era diez veces mayor), además de sendas mezclas de ambos al 20%. La emisión de hidrocarburos disminuyó con el porcentaje en biodiesel, siendo mayor este descenso con el biodiesel oxidado. Este comportamiento se mantuvo tanto a plena carga como a carga parcial. Los autores encontraron que, con independencia del combustible, la emisión de hidrocarburos correlacionaba muy bien ($R^2=0.9037$) con el ángulo de retraso. El

biodiesel oxidado emitía menos hidrocarburos y tenía también menor ángulo de retraso debido a su mayor número de cetano (ver capítulo 2). Abd-Alla *et al.* [162] también relacionaron menores tiempos de retraso con disminuciones en la concentración de hidrocarburos.

3.4.3.4. Resumen del apartado.

Como resumen de este apartado, se remarcan los siguientes puntos:

- La gran mayoría de autores, Figura 3.16, encuentran grandes descensos de hidrocarburos totales (60-70%) al emplear biodiesel en sustitución del gasóleo convencional. La presencia de oxígeno molecular es nuevamente la justificación más empleada, aunque otras razones han sido expuestas en el apartado. Algunos autores plantean que el origen de dicha disminución puede estar en la naturaleza de los equipos de muestreo y medida típicamente empleados.

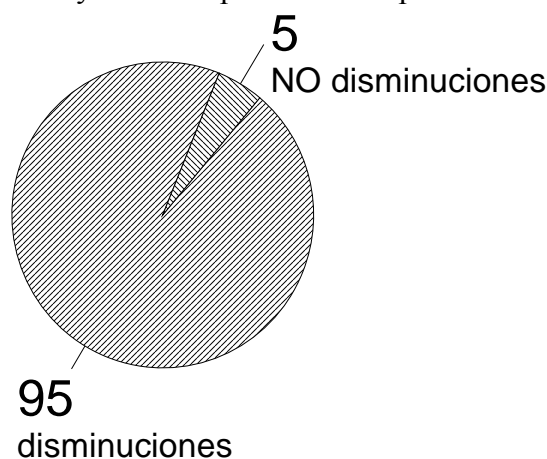


Figura 3.16. Estimación porcentual del número de autores que encuentran descensos de hidrocarburos totales al emplear biodiesel.

- No hay unanimidad acerca de si el descenso de hidrocarburos totales al ensayar mezclas diesel-biodiesel es lineal con el porcentaje de biodiesel en la mezcla. Es posible encontrar artículos con descensos lineales, y artículos donde menores porcentajes de biodiesel fueron, en términos relativos, más efectivos.
- La materia prima también parece influir en la emisión de THC. Aunque los datos no son concluyentes, parece que la concentración de hidrocarburos totales en el escape es mayor cuanto menores son la longitud de cadena y el grado de saturación.

3.4.4. Monóxido de carbono (CO).

3.4.4.1. Efecto del biodiesel en la emisión de monóxido de carbono.

El monóxido de carbono (CO) es un producto intermedio en la combustión normal de un hidrocarburo, que incluso en condiciones de mezcla globalmente pobre suele aparecer [1][26][66]. En general, los artículos consultados en bibliografía recogen descensos significativos de CO cuando se sustituye el combustible diesel convencional por biodiesel. En la Environmental Protection Agency (EPA) [28], como ya se ha mencionado en apartados anteriores, se recogieron artículos en los que se ensayó diesel convencional, biodiesel de distintos orígenes y mezclas diesel-biodiesel (ver [28] para mayor información sobre la metodología seguida en esta recopilación). Ajustando los valores de CO recogidos en los trabajos con el porcentaje de biodiesel presente en las mezclas ensayadas se obtuvo la ecuación (3.6). Este resultado fue estadísticamente significativo al nivel de confianza del 95%. Su representación gráfica se muestra en la Figura 3.17.

$$\frac{CO}{CO_d} = e^{-0.6561 \cdot z_b} \quad (3.6)$$

donde:

CO , CO_d : emisión de monóxido de carbono con una mezcla diesel-biodiesel cualquiera y con diesel convencional, respectivamente.

z_b : fracción volumétrica de biodiesel en el combustible (% v/v).

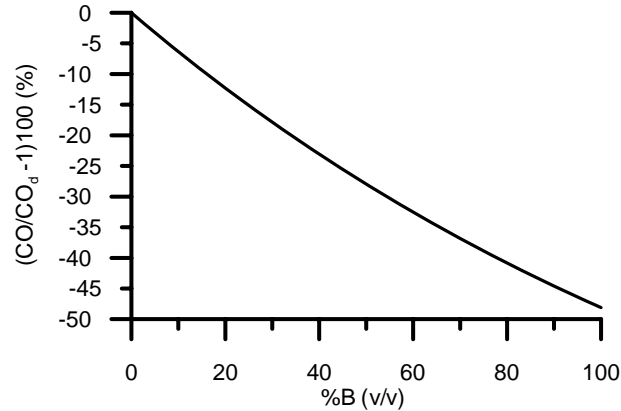


Figura 3.17. Curva de ajuste obtenida por [28] para estimar la emisión de monóxido de carbono, en función de la proporción de biodiesel en el combustible.

Krahl *et al.* [150] encontraron descensos del 50%, aproximadamente, en la emisión de CO al emplear biodiesel de colza puro, siendo esta variación del mismo orden que los resultados de EPA [28] (Figura 3.17). Por el contrario, el descenso medido por otros autores es menor. Por ejemplo, Hansen *et al.* [30] recogieron disminuciones de monóxido de carbono de sólo el 13% con biodiesel puro. Krahl *et al.* [71] encontraron en su revisión bibliográfica que el descenso de monóxido de carbono cuando se empleaba biodiesel era del 15% por término medio, aunque en otro de sus artículos [150], ya comentado anteriormente, midieron una reducción muy superior. Shaheed *et al.* [17] también encontraron menos CO al comparar biodiesel de coco con diesel convencional, en motor monocilíndrico y varios modos estacionarios, pero su reducción absoluta variaba según se tratara de un modo de funcionamiento u otro. En [12] se presentan datos de un proyecto de investigación en los que se ensayaron varios motores con biodiesel puro de soja y mezclado al 20% con diesel convencional, obteniéndose descensos del 8-20% con las mezclas, y del 28-37% con el biodiesel puro.

Pocos son los autores que no encuentran descensos de monóxido de carbono al emplear biodiesel. En [87], se ensayaron diesel y biodiesel de colza, puro y al 30%, no encontrando variación significativa en la emisión de CO. Hamasaki *et al.* [41] ensayaron tres biodiesel y un diesel convencional, y el CO medido fue entre dos y tres veces superior en el caso de los biodiesel. Por su parte, Turrio-Baldasari *et al.* [29] no encuentra diferencias significativas en la emisión de este gas con diesel y con biodiesel de colza al 20%. Serdari *et al.* [70] ensayaron tres vehículos con diesel y con una mezcla de éste con 10% de biodiesel de girasol, y no encontraron diferencias en la emisión de CO con el tipo de combustible. Estos autores, no obstante, subrayan que la lectura del medidor fue menor que su propia precisión, al igual que ocurrió con los hidrocarburos totales.

Aunque la mayoría de autores consultados coinciden en señalar que el biodiesel disminuye la concentración de CO en el escape, no está claro si el descenso es lineal o no con la proporción de biodiesel en el combustible. La correlación obtenida por Ullman *et al.* [107], comentada en el apartado 3.4.4.2, relaciona linealmente el CO con

el porcentaje de oxígeno del combustible. La ecuación (3.6), aunque no lineal, no dista mucho de un comportamiento lineal, tal y como se observa en la Figura 3.17. Graboski *et al.*, según recogen ellos mismos en [26], midieron con mezclas de biodiesel de soja al 20, 35, 65 y 100%, y los descensos de CO fueron aproximadamente lineales con el porcentaje de biodiesel. Sin embargo, otros autores encuentran tendencias diferentes. Peterson *et al.* [78] ensayaron un diesel convencional y varios biodiesel puros, además de mezclas en distintas proporciones, en un motor turboalimentado con *intercooler* y siguiendo un ciclo transitorio. La emisión de CO descendió con el porcentaje de biodiesel, hasta algo menos del 50% para biodiesel puro, pero este descenso no fue lineal. El 90% de la disminución de este gas se produjo en el rango de 0-50% de biodiesel en el combustible. Last *et al.* [31] emplearon el ciclo de 13 modos en sus ensayos en un motor Navistar turboalimentado de inyección directa. Utilizaron un combustible diesel convencional y mezclas de éste con 10, 20, 30, 50 y 100% de biodiesel de soja. Con todas las mezclas se obtuvo menos CO que con diesel, pero el descenso no parecía depender de la proporción de biodiesel. Para 10, 20, 30, 50 y 100% biodiesel se midieron descensos de CO del 10, 8, 18, 6 y 14%, respectivamente.

Conjuntamente con el uso del biodiesel, algunos parámetros y condiciones de operación del motor han sido estudiados en bibliografía en relación a su influencia sobre la emisión de monóxido de carbono, tal y como también se comentó en el apartado 3.4.3 dedicado a hidrocarburos totales:

- El grado de carga influye de forma notable en las emisiones de CO [25][32][104][159]. Charlet *et al.* [159] ensayaron el ciclo de 13 modos con diesel y con biodiesel puro de colza, en un motor de inyección indirecta. Aunque, en promedio, el biodiesel bajó la emisión de monóxido de carbono un 20%, el comportamiento del ralentí (modos 1, 7 y 13) fue muy distinto al resto. En estas condiciones el biodiesel aumentó el CO un 60%. Silva *et al.* [25] ensayaron igualmente el ciclo de 13 modos, aunque en un motor de inyección directa y empleando diesel convencional y dos mezclas con biodiesel de girasol al 5 y 30%. Sus resultados fueron muy similares a los de Charlet *et al.* [159]. Las mezclas emitían mayor cantidad de monóxido de carbono en ralentí, y menor cantidad en el resto, siendo esta disminución con biodiesel más significativa al aumentar la carga. Scholl *et al.* [50] midieron un aumento de la concentración de CO a baja carga cuando se empleaba biodiesel, pero no en el resto de condiciones de operación del motor. Choi *et al.* [52] encontraron disminuciones de CO al aumentar la carga, pero no a baja carga, donde la concentración de este compuesto no varió con el tipo de combustible. Murillo *et al.* [13] ensayaron en cuatro modos estacionarios, uno de ellos de plena carga, un diesel convencional y un biodiesel procedente de aceite usado. La emisión específica de CO disminuyó con biodiesel en el modo de plena carga, pero no en los demás. Alam *et al.* [32] ensayaron un ciclo de ocho modos estacionarios con dos combustibles diesel y dos mezclas de ambos con un 20% de biodiesel de soja en un motor de inyección directa. De los gráficos presentados por los autores se deduce que el biodiesel disminuye el CO, y que esta disminución es mayor en baja carga, a diferencia de lo encontrado por el resto de autores mencionados anteriormente.
- Varios trabajos se centran en las características y composición del diesel empleado como referencia [28][32][129][151]. Krahel *et al.* [129] compararon un biodiesel puro de colza con tres combustibles diesel, con diferente número de cetano y contenido en azufre. Comprobaron que la emisión de CO de los tres diesel fue la misma, con independencia de dichas propiedades, y que la emisión del biodiesel respecto de los diesel fue la mitad. Estos mismos autores compararon en otro trabajo

[151] varios biodiesel con un combustible diesel convencional y tres combustibles diesel reformulados, con un bajo contenido en aromáticos. Los biodiesel reducían considerablemente la emisión la concentración de CO, y lo hacían en mayor proporción cuando se comparaba con los diesel reformulados. Alam *et al.* [32] compararon el efecto de un biodiesel de soja cuando se mezclaba con dos combustibles diesel, alto y bajo azufre. Las mezclas con biodiesel, que fueron al 20%, disminuyeron el CO respecto a los diesel, pero en mayor medida respecto al diesel de alto contenido en azufre. EPA [28] encontró en su revisión de artículos que si la emisión de CO del biodiesel se compara con la de un diesel llamado por ellos *clean* (alto cetano, baja densidad, bajos puntos de destilación), entonces la emisión del biodiesel era aproximadamente un 35% menor. Respecto al diesel convencional, era 45% menor.

- Finalmente, el uso del catalizador también ha sido analizado [120][148], y los resultados obtenidos son interesantes. Aakko *et al.* [148] comprobó que el biodiesel incrementaba la concentración de CO en el escape, respecto al diesel, cuando se emplea catalizador de oxidación, si bien este incremento no fue significativo. Al eliminar el catalizador, el CO disminuía con el uso del biodiesel. Exactamente el mismo efecto fue encontrado por Munack *et al.* [120] en sus ensayos. Sin descartar que el efecto del biodiesel pueda diferir dependiendo del uso del catalizador, es posible que la baja concentración medida por ambos autores cuando se utilizaba catalizador dificulte cualquier comparación entre diesel y biodiesel. En todo caso, un estudio más profundo sobre este aspecto es necesario.

3.4.4.2. Causas del descenso de la emisión de monóxido de carbono con biodiesel.

Se presentan a continuación las razones recogidas en los artículos revisados para justificar el descenso de monóxido de carbono con biodiesel:

- El contenido en oxígeno disminuye la cantidad necesaria de aire para la combustión, reduciendo la probabilidad de aparición de zonas en la cámara localmente ricas, precursoras de la formación de CO, y facilita la oxidación completa del combustible a CO₂ [12][63][87][107][155]. En la recopilación de artículos realizada por Rakopoulos *et al.* [27] se concluye que la presencia de CO en el escape de motores diesel disminuye al aumentar el contenido de oxígeno en la cámara, ya sea por el uso de combustibles oxigenados (no sólo biodiesel) o por el enriquecimiento en oxígeno del aire de admisión.
- Cuanto mayor es el número de cetano mayor es la tendencia del combustible a la autoinflamación una vez inyectado y menor la probabilidad de aparición de zonas localmente ricas, relacionadas con la emisión de CO, entre otros contaminantes [164][165][166]. Sharp, según se recoge en Graboski *et al.* [26], ensayó un combustible diesel y sendas mezclas al 20% de biodiesel, una sin aditivar y otra con un aditivo mejorador del número de cetano. Ambas mezclas emitieron menor cantidad de monóxido de carbono respecto al diesel convencional, siendo la aditivada la de menor emisión.
- De forma análoga a lo comentado en el apartado 3.4.3 sobre THC, el adelanto de la inyección al sustituir el diesel convencional por biodiesel puede justificar parcialmente el descenso de CO. Storey *et al.* [160] estudiaron el efecto del adelanto de la inyección sobre varias emisiones empleando como combustible sólo diesel convencional, y comprobaron que al adelantar la inyección se disminuía la emisión de CO, especialmente cuando la inyección estaba muy retrasada. Puesto que el efecto del biodiesel es un adelanto de la inyección, ésta puede ser una causa de la disminución generalizada de CO al sustituir diesel por biodiesel.

En lo que se refiere a la influencia del número de cetano y el contenido en oxígeno del combustible en la emisión de CO, cabe también mencionar el trabajo realizado por Ullman *et al.* [107]. Los autores ensayaron una matriz de combustibles diseñada para estudiar la influencia del contenido en aromáticos y oxígeno del combustible y su número de cetano en las emisiones contaminantes de un motor DDC. Buscaron correlaciones lineales entre estas variables y las emisiones. Aunque los resultados obtenidos para algunas de estas emisiones, como las de hidrocarburos totales, no fueron buenos, el coeficiente R^2 de la correlación obtenida para el CO fue mayor de 0.82. Esta correlación mostró que la emisión de monóxido de carbono descendía al aumentar el contenido en oxígeno y/o el número de cetano del combustible.

3.4.4.3. Influencia de las características del biodiesel.

El efecto de la materia prima del biodiesel sobre la emisión de CO ha sido tenido en cuenta por muchos autores en sus trabajos. Canakci *et al.* [33] ensayaron dos biodiesel, puros y mezclados al 20% con diesel convencional de referencia. Uno de los biodiesel procedía de aceite de soja, el otro de aceite usado. Ambos disminuyeron la emisión de CO respecto al diesel, pero no hubo diferencia cuando se comparaban los biodiesel puros o las mezclas entre sí. Tat [20] también ensayó biodiesel de soja y de aceite usado. El descenso con ambos en el CO fue del 30%, sin que observara diferencia alguna entre ambos biodiesel. EPA [28], cuya recopilación ya ha sido comentada anteriormente, sí encontró diferencias significativas según la materia prima. Aunque todos los biodiesel disminuían la emisión de CO, los que proporcionaban la mayor reducción eran los procedentes de grasas animales, seguidos por los de colza. Los de menor reducción eran los procedentes de soja. Esta clasificación parece indicar que la emisión de CO es menor cuanto más saturado es el biodiesel.

Graboski *et al.* [40] realizaron ensayos con varios biodiesel de distintos orígenes (grasas animales, aceite usado, colza y soja), además de ésteres puros. Los resultados obtenidos con los biodiesel convencionales coinciden con los de EPA [28], viéndose un descenso de CO cuanto mayor era la saturación del biodiesel. Sin embargo, los resultados que estos mismos autores obtuvieron con ésteres puros, y que se presentan en la Figura 3.18, no son coherentes con los anteriores. El éster metílico oleico (C18:1) emitió menos CO que el esteárico (C18:0). Aunque la emisión de este gas correspondiente a los ésteres linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3) fue superior a la del esteárico (C18:0), la del éster diinsaturado fue superior a la del triinsaturado. Se observa también en la Figura 3.18 que la emisión de CO aumenta con la longitud de cadena, aunque el carácter no lineal de este aumento y la escasez de datos no permiten extraer conclusiones con seguridad.

Sin embargo, las conclusiones del Knothe *et al.* [96] difieren de las de Graboski *et al.* [40]. Knothe *et al.* [96] ensayaron éster metílico láurico (C12:0), palmítico (C16:0) y oleico (C18:1), además de un diesel convencional de referencia. Aunque la emisión de CO disminuía claramente con los tres ésteres comparados con el diesel convencional, dicha emisión aumentaba al disminuir la longitud de cadena. Los autores no concluyeron nada en relación al grado de saturación.

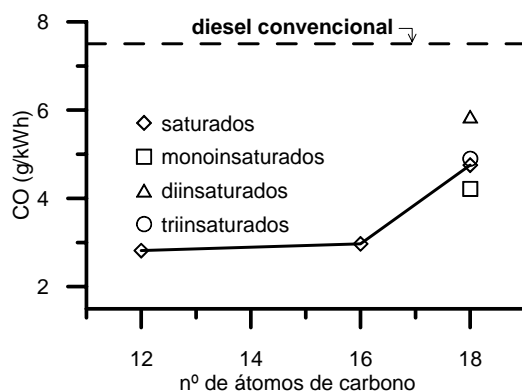


Figura 3.18. Emisión de monóxido de carbono (CO) en función de la longitud de cadena e insaturación de ésteres metílicos, según [40].

Otros artículos comparan concentración de CO cuando se utilizan ésteres metílicos y etílicos. Peterson *et al.* [78] ensayaron un diesel convencional y dos ésteres de colza, uno metílico y otro etílico, además de varias mezclas entre ellos. La emisión de CO descendió con el porcentaje de biodiesel. Al comparar éster metílico y etílico, la emisión de CO del éster etílico fue 4.3% menor. Graboski *et al.* [40] ensayaron varios biodiesel, tanto metílicos como etílicos, pero en la mayoría de casos las diferencias no fueron significativas, o bien la variabilidad de las medidas de CO para un mismo combustible fueron muy altas y no permitieron sacar conclusiones. Sólo para dos ésteres, linoleico (C18:2) y esteárico (C18:0), se obtuvieron diferencias significativas, siendo la emisión de los etílicos inferior a la de los metílicos. Sin embargo, Sharp, según se recoge en Graboski *et al.* [26], encontró lo contrario. Mezclas con 20, 50 y 100% de éster metílico de colza emitieron menos CO que sus correspondientes mezclas etílicas.

Por otra parte, algunos autores han encontrado influencia de la acidez y la oxidación del biodiesel sobre estas emisiones. Hamasaki *et al.* [41] compararon un combustible diesel convencional y tres biodiesel de aceite usado (dos de ellos de colza y uno de soja). El índice de acidez de estos biodiesel fue de 0.33, 0.58 y 0.90 mg KOH/g, respectivamente. Observaron que la emisión de CO, en todos los modos ensayados, era mayor cuanto mayor era la acidez. Los autores justificaron este hecho recurriendo a las reacciones involucradas en la combustión. Cuanto mayor es la acidez de un biodiesel, mayor es la concentración de radicales hidroperóxido, los cuales participan en reacciones de formación de CHO y HCHO, que a su vez intervienen en la formación del CO [41]. En lo referente a la oxidación, Monyem *et al.* [46] ensayaron dos biodiesel de soja con distinto estado de oxidación. El biodiesel no oxidado tenía un índice de peróxidos de 30-40 meq O₂/kg, mientras que el índice de peróxidos del biodiesel oxidado era diez veces superior. El biodiesel no oxidado disminuyó la concentración de CO en el escape un 15% respecto al diesel, mientras que el oxidado lo hizo mucho más, un 28%.

3.4.4.4. Resumen del apartado.

Finalmente, se muestran las ideas más importantes de este apartado a modo de resumen:

- Son mayoría los autores, ver Figura 3.19, que encuentran descensos en la concentración de monóxido de carbono cuando se emplea biodiesel, debido principalmente al contenido en oxígeno del biodiesel. Otras razones, como las diferencias de número de cetano y de inicio de la inyección también han sido recogidas en la bibliografía.



Figura 3.19. Estimación porcentual del número de autores que encuentran descensos de monóxido de carbono con biodiesel.

- Al igual que con la emisión de hidrocarburos totales, no hay consenso en bibliografía sobre si el descenso de CO es lineal o no con el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible.
- La materia prima del biodiesel también ha sido estudiada, y aunque los datos no son definitivos parece encontrarse que la emisión de este gas contaminante es mayor cuanto mayor es la longitud de cadena y el grado de insaturación.

3.4.5. Emisiones y efectos no regulados.

3.4.5.1. Introducción.

En este apartado se estudia el efecto que el biodiesel tiene sobre algunos compuestos no regulados en la actualidad, pero que pudieran estarlo en un futuro [26], y que en todo caso tienen efectos nocivos sobre la salud humana. Éste es el caso de algunos hidrocarburos y compuestos oxigenados presentes en el escape de un motor diesel, como los poliaromáticos (PAH) o los aldehídos. Estos compuestos pueden estar condensados o adsorbidos sobre las partículas o bien encontrarse en el escape en forma gaseosa, dependiendo de la temperatura del gas de escape, la morfología de las partículas y la presión de vapor de dichos compuestos [29][142][152][167]. La composición, tamaño y morfología de las partículas tampoco se hallan regulados en la actualidad, pero no serán tratados aquí al haberse hablado de ellos en el apartado 3.4.2.

Según Health Effects Institute [168], la exposición a sustancias presentes en el escape de un motor diesel tiene efectos nocivos inmediatos y a largo plazo. Entre los inmediatos, destaca la irritación de ojos, nariz, garganta y pulmones, además de tos, náuseas y dolor de cabeza. A largo plazo, algunos compuestos pueden causar inflamación de los pulmones, cáncer y agravamiento de enfermedades respiratorias [142][168]. En la Tabla 3.2 se presentan algunos de estos compuestos y sus efectos sobre la salud y el medio ambiente, recogido en [168].

Es muy poca la bibliografía existente acerca del modo en el que el biodiesel afecta a estos compuestos, y muchas veces los propios autores ponen en duda sus resultados. No es habitual encontrar en los artículos réplicas de los ensayos, y cuando las hay, la repetitividad es muy pobre [28][26]. Sin olvidar estas consideraciones, es posible afirmar que el biodiesel, en general, disminuye los compuestos tóxicos y nocivos. EPA [28] realizó una interesante recopilación bibliográfica, ya comentada anteriormente, pero sólo unos pocos de los artículos recopilados midieron este tipo de compuestos. Tras realizar un ajuste por mínimos cuadrados de los datos, EPA estimó que los compuestos tóxicos presentes en el escape disminuyen con el biodiesel según la correlación presentada gráficamente en la Figura 3.20. Esta relación fue

estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95%. Se observa en la figura que con biodiesel puro estos compuestos tóxicos disminuyen en torno al 16%, mucho menor que la disminución registrada para THC, y que la proporción de los mismos respecto a los hidrocarburos totales presentes en el escape no es constante con el porcentaje de biodiesel empleado en la mezcla combustible. Por compuestos tóxicos EPA englobó once compuestos que fueron medidos en los artículos revisados, a saber, acetaldehído, acroleína, benceno, 1,3-butadieno, etilbenceno, formaldehído, n-hexano, naftaleno, estireno, tolueno y xileno.

Tabla 3.2. Efectos nocivos de algunas sustancias presentes en el escape de motores diesel (información recogida de [168]).

Sustancia	Efecto
Alcanos	Irritación del tracto respiratorio. En la atmósfera puede dar lugar a productos como aldehídos y cetonas, que en presencia de NO _x son precursores de la formación de ozono
Alquenos	Irritación del tracto respiratorio. Algunos, como el 1,3-butadieno, son cancerígenos y mutagénicos. En la atmósfera puede dar lugar a productos como aldehídos y cetonas, que en presencia de NO _x son precursores de la formación de ozono
Formaldehído	Cancerígeno en seres humanos. En presencia de NO _x , actúa como precursor de la formación de ozono
Otros aldehídos	Irritación del tracto respiratorio y de los ojos. Daños a la vegetación
Monoaromáticos	Algunos, como el benceno, son tóxicos y cancerígenos en seres humanos
Poliaromáticos y derivados	Algunos son conocidos mutagénicos y cancerígenos

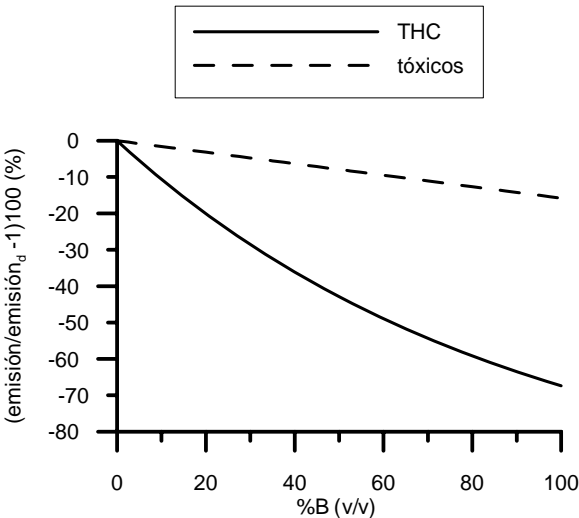


Figura 3.20. Disminución estimada de compuestos tóxicos y de hidrocarburos totales, según [28].

3.4.5.2. Compuestos aromáticos y poliaromáticos (PAH).

Los compuestos aromáticos y sus derivados tienen dos efectos perjudiciales. Son tóxicos y cancerígenos, especialmente el benceno, e intervienen en las reacciones que conducen a la formación de ozono en capas bajas de la atmósfera [71]. Aunque el carácter cancerígeno del benceno es mucho mayor que el de sus derivados, con el potencial de formación de ozono ocurre lo contrario, siendo el del 1,3,5-trimetil

benceno 25 veces superior al del benceno [71]. Muchos compuestos poliaromáticos son cancerígenos y mutagénicos, aunque estas características dependen de su estructura (el benzo (e) pireno no es cancerígeno, el benzo (a) pireno sí lo es) e incluso de posibles sinergias entre compuestos. Por ello resulta muy difícil predecir el carácter cancerígeno y mutagénico de mezclas complejas de estos compuestos, como es el caso del escape de motores diesel [71].

La mayor parte de los autores señalan que existe un decremento de los compuestos aromáticos y poliaromáticos en el escape al emplear biodiesel como combustible [1][26][59][155], si bien estas emisiones dependen notablemente de las condiciones de operación del motor (transitorios o estacionarios, alta o baja carga, tipo de ciclo) [26][71][129]. NBB [80] estima que la disminución de PAH y nitro-PAH es del 80 y 90%, respectivamente. Esta disminución se debe probablemente a la ausencia de compuestos aromáticos en el biodiesel [1][155], aunque algunos autores recogen que estos compuestos pueden formarse durante la propia combustión [1][30]. De entre los poliaromáticos, naftaleno y fenantreno son los que se encuentran habitualmente en mayor concentración en el escape de motores diesel [1].

Krahl *et al.* [71] realizaron una pequeña recopilación bibliográfica en la que incluyeron los compuestos aromáticos y poliaromáticos, entre otros. Señalaron que en muchos de los artículos no se hicieron réplicas de los ensayos, y cuando se hicieron la repetitividad no fue buena (desviaciones de hasta el 40%). Los poliaromáticos disminuían al comparar el biodiesel de colza con el gasóleo convencional, con independencia del tipo de motor y del ciclo ensayado. La emisión de aromáticos totales, en general, también disminuyó con la concentración de biodiesel, pero en este caso los datos fueron más escasos. Más confusos fueron los resultados recopilados en relación al benceno. Dos datos mostraron incrementos con biodiesel (del 5 y 35%, aproximadamente) mientras otros cuatro datos mostraron decrementos (de hasta el 60%). Krahl *et al.* [71] también recopilaron resultados obtenidos al ensayar aceite de colza crudo, no biodiesel. La principal conclusión que se extrae de esta línea de resultados es que, mientras con biodiesel existe una disminución general de aromáticos y PAH, cuando se usa aceite crudo existe mucho desacuerdo en los resultados.

En [12] se recogen dos artículos con dos motores diferentes, Cummins y DDC. En ambos, los hidrocarburos poliaromáticos disminuyeron con el contenido en biodiesel del combustible. El descenso fue del 12 y 29%, respectivamente, al ensayar la mezcla del 20% en biodiesel, y del 74 y 68%, respectivamente, con biodiesel puro.

Pinto *et al.* [155] recogieron en su revisión tres artículos que comparaban las emisiones de PAH con diesel y biodiesel. Concluyeron que el biodiesel y sus mezclas disminuyen la emisión de estos compuestos, y que la mayor parte de los mismos se encuentran adsorbidos en las partículas. Esta última conclusión también es recogida por Turrio-Baldassarri *et al.* [29] y Kado *et al.* [167]. Éstos dividen los PAH en compuestos semivolátiles, como el fenantreno (tres anillos aromáticos), presentes habitualmente en fase gaseosa, y compuestos no volátiles, como el benzopireno (cinco anillos), presentes en las partículas. Kado *et al.* [167] ensayaron un combustible diesel y un éster etílico de colza, además de dos mezclas de ambos con proporciones de 20 y 50% de éster etílico, respectivamente, en un motor Cummins 5.9 sobrealimentado y bajo el ciclo EPA para vehículos pesados. Encontraron que las emisiones de PAH con las distintas mezclas combustible dependían de las condiciones de inicio del ciclo (motor en frío o en caliente) y de la utilización o no del catalizador de oxidación. En general, la emisión de PAH fue menor con biodiesel y sus mezclas, excepto en el caso de inicio del ciclo con el motor ya caliente y uso de catalizador, donde el biodiesel dio mayor concentración de

PAH pesados. En este caso, los semivolátiles estuvieron por debajo del límite de detección del equipo de medida. También Bagley *et al.* [126] comprobaron que con catalizador, en un motor diesel de inyección indirecta y sin turbo, los PAH en fase gaseosa desaparecían casi completamente. Sin catalizador, estudiaron la influencia de un biodiesel de soja en la emisión de ocho PAH y derivados, y obtuvieron que el biodiesel disminuía el valor medio de todos ellos. Aunque la incertidumbre de las medidas fue alta (grandes barras de error en sus resultados), la diferencia entre los valores medios de estos compuestos para diesel y biodiesel fue estadísticamente significativa en casi todos los compuestos analizados.

Lin *et al.* [10] estudiaron 21 compuestos poliaromáticos, que dividieron en tres grupos: bajo peso molecular (dos y tres anillos aromáticos), peso molecular medio (cuatro anillos) y alto peso molecular (de cinco a siete anillos). Ensayaron un combustible diesel y un biodiesel de palma, además de una mezcla de ambos al 20% de biodiesel, en un motor de aspiración natural. Con independencia del combustible, los compuestos de bajo peso molecular fueron los de mayor concentración en el escape. Al aumentar la proporción de biodiesel en el combustible, disminuyó notablemente la emisión de compuestos de los tres grupos. La mezcla con 20% de biodiesel disminuyó la suma de estos tres grupos en un 43% respecto del diesel convencional, y el biodiesel puro en un 90%.

En el apartado 3.4.5.1, y en otros de esta tesis, se hizo mención de la recopilación bibliográfica llevada a cabo por EPA [28]. En lo referente a aromáticos y poliaromáticos, además de otras sustancias no reguladas, fueron muy pocos los datos encontrados en bibliografía, y la mayoría de las veces con importantes barras de error en los resultados. EPA [28] realizó varios análisis estadísticos, que no serán explicados aquí, con el objetivo de ver no sólo la influencia del tipo de combustible, diesel o biodiesel, sobre compuestos específicos, sino también la consistencia y fiabilidad de los datos recopilados. Éstas fueron sus conclusiones:

- Los análisis realizados fueron consistentes con el etilbenceno, naftaleno y xileno, mostrando descensos cuanto mayor era la proporción de biodiesel en el combustible, según la Figura 3.21.

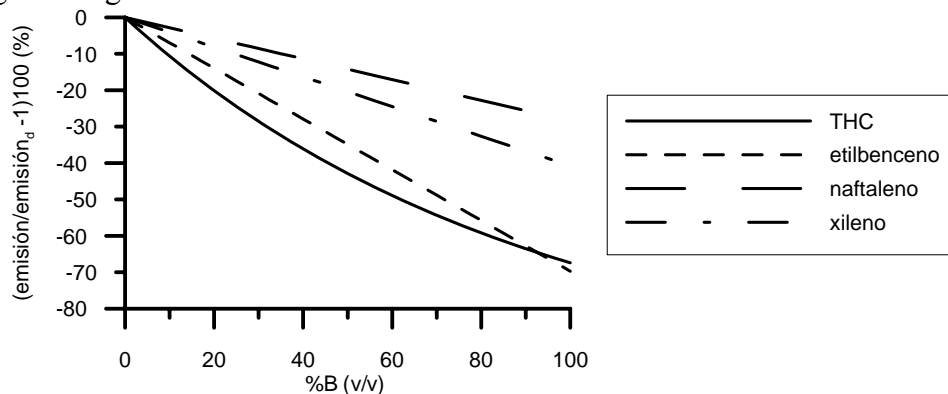


Figura 3.21. Variación estimada, según [28], de algunos compuestos aromáticos y PAH al variar el porcentaje de biodiesel en la mezcla.

- Los resultados con el estireno no fueron consistentes. Mientras en mezclas con 20% de biodiesel se disminuía ligeramente este compuesto respecto de la emisión obtenida con gasóleo, con biodiesel puro se obtenía un incremento medio del 40%. Los autores concluyeron que se debía al escaso número de datos disponible para este compuesto, y que era muy posible que el biodiesel tendiera a incrementar la emisión de estireno.

- Los análisis con benceno y tolueno fueron inconsistentes. Mientras uno de ellos mostraba que el biodiesel tiende a aumentar tales compuestos en el escape, otro concluía lo contrario. Los autores no pudieron concluir con seguridad cuál era la influencia del biodiesel, si la hay, sobre estas emisiones.

Hansen *et al.* [30] analizaron quince PAH diferentes en un motor diesel, operando con biodiesel de colza y gasóleo convencional. Sus resultados mostraron que el fenantreno es el de mayor concentración y, además, el único detectado en el caso del biodiesel. Las emisiones de fenantreno con diesel fueron superiores a las del biodiesel en un factor cercano a ocho. Staat *et al.* [61] encontraron una disminución en la emisión de naftaleno y metil-2-naftaleno, más pronunciada cuanto mayor era la proporción de biodiesel de colza en el combustible. Otros hidrocarburos aromáticos registrados en el estudio, como el benceno, variaron muy poco respecto al gasóleo.

Tritthart *et al.* [125] investigaron diez PAH diferentes. Separaron cuatro de ellos por su conocida actividad biológica, a saber, criseno, benzo (b) fluoranteno, benzo (a) pireno e indeno. Los resultados mostraron que la suma de los diez PAH disminuyó al usar biodiesel, mientras la suma de los cuatro PAH seleccionados se mantuvo prácticamente invariable respecto al combustible. Wörgetter [169] comparó la emisión de trece PAH diferentes al usar biodiesel de colza y diesel convencional. El fluoreno desapareció casi por completo al emplear el biodiesel, el fenantreno y el antraceno disminuyeron más del 90%. En general, los 13 PAH disminuyeron en porcentajes superiores al 50% al usar biodiesel.

Sharp *et al.* [170] ensayaron tres motores de 276, 205 y 119 kW, respectivamente, con diesel y biodiesel puros, además de una mezcla de ambos con un contenido en biodiesel del 30%. La emisión de PAH y nitro-PAH fue entre dos y cuatro veces menor con biodiesel puro que con diesel, siendo la emisión de la mezcla con 20% de biodiesel ligeramente inferior a la del diesel, aunque para algunos compuestos no hubo diferencias significativas. Algunos PAH nitrogenados casi desaparecieron con el uso del biodiesel.

En [15] se recogen los resultados de un proyecto de investigación en el que se ensayaron dos camiones de recogida de basura, con diesel y biodiesel puro. Se midió la concentración en el escape de varios compuestos aromáticos y poliaromáticos. En promedio, hubo un descenso en estos compuestos del 75% al emplear biodiesel, si bien las medidas efectuadas estuvieron en el límite de medida del equipo.

Aunque no es lo habitual, algunos autores no detectan diferencias importantes entre diesel y biodiesel, o incluso recogen incrementos de estos compuestos con biodiesel. Mittelbach *et al.* [171] midieron las emisiones de los mismos diez PAH del trabajo de Tritthart *et al.* [125], obteniendo que las emisiones de PAH del éster metílico de colza eran superiores a las del gasóleo, pero las diferencias no eran significativas. Turrio-Baldassarri *et al.* [29] ensayaron un diesel y una mezcla de diesel y biodiesel con 20% en este último. Aunque la mezcla dio menor emisión de PAH y nitro-PAH, las diferencias no fueron estadísticamente significativas en la mayoría de los casos. De entre los aromáticos, sólo el decremento de tolueno con la mezcla diesel-biodiesel fue significativo.

Munack *et al.* [120] ensayaron un motor monocilíndrico de 4.2 kW bajo un ciclo de cinco modos alemán. Comprobaron que al incrementar el porcentaje de biodiesel de colza en la mezcla combustible, aumentaba ligeramente la emisión de benceno. Además, ensayaron con diesel y biodiesel puros un motor policilíndrico de 52 kW, en el que los compuestos aromáticos también sufrieron un leve incremento con biodiesel. A

la vista de estos resultados, los autores concluyeron que el contenido en aromáticos del combustible no es necesariamente el factor más importante en la emisión de compuestos aromáticos. También Ballesteros *et al.* [172] encontraron mayor cantidad de benceno (y de otros compuestos aromáticos) con biodiesel que con diesel. Estos autores ensayaron un modo estacionario con alta emisión de hidrocarburos, en un motor policilíndrico de 2.2 litros, empleando como combustibles diesel convencional, biodiesel puro procedente de aceite usado y una mezcla de ambos al 70% de biodiesel. Encontraron que la emisión de benceno, tolueno, xileno y otros compuestos aromáticos se incrementaba muy notablemente al aumentar el porcentaje de biodiesel en el combustible. También la emisión de compuestos aromáticos con nitrógeno, oxígeno y/o azufre fue mayor con biodiesel.

Pedersen *et al.* [173] realizaron ensayos en un pequeño reactor, no en motor, a temperatura constante de 550 °C, con diesel y biodiesel puro de colza. Encontraron que la emisión de benceno del biodiesel fue diez veces superior a la del diesel, y que la emisión de éste y otros compuestos parecía estar relacionada con el contenido en éster linolénico (C18:3). Apoyándose en este resultado, los autores criticaron la rápida introducción del biodiesel en el mercado, ignorándose los posibles inconvenientes que el biodiesel pudiera tener (los autores se referían a mayor emisión de benceno con biodiesel, medida por ellos). Para comprobar si el resultado obtenido por Pedersen *et al.* [173] era extrapolable a la operación en un motor, Krahel *et al.* [129][150] ensayaron el ciclo de 13 modos con un motor diesel de 125 kW. Midieron cinco compuestos aromáticos, ninguno PAH, entre los cuales se encontraba el benceno. En los modos de alta carga, la concentración de estos compuestos era prácticamente nula, para todos los combustibles. En los modos de baja carga y ralentí, la emisión de los cinco aromáticos fue más elevada en el diesel que en el biodiesel de colza utilizado, que sólo emitía benceno. La cantidad de benceno fue cuatro veces menor con biodiesel de colza que con gasóleo.

3.4.5.3. Compuestos oxigenados.

Los compuestos oxigenados más estudiados en bibliografía, en relación al escape de motores diesel, son los aldehídos ($R-CHO$) y cetonas ($R-CO-R'$). Estos compuestos no están presentes en el combustible, diesel o biodiesel, pero aparecen en etapas intermedias de la combustión [1]. Los efectos directos de estos compuestos sobre la salud humana (irritación del sistema respiratorio y de los ojos o carácter cancerígeno de algunos, como la acroleína) no son muy importantes debido a su corta vida media en la atmósfera [71]. Mucho más importante es su potencial de formación de ozono y otros compuestos altamente oxidantes en capas bajas de la atmósfera [1][26][71], conocido como *smog* fotoquímico. En [71] se afirma que sólo el formaldehído, acetaldehído y propionaldehído son responsables del 40% de este efecto de todo el escape de motores de combustión interna.

El factor que se usa para determinar la reactividad atmosférica de los gases orgánicos se denomina reactividad máxima incremental, *MIR* [1]. El mínimo valor de *MIR* lo tiene el metano ($MIR = 0.0102$), y el más reactivo el 1,3-Butadieno ($MIR = 7.7$). El formaldehído, propionaldehído y acetaldehído tienen un *MIR* de 6.2, 4,6 y 3,8, respectivamente, por lo que se consideran altamente reactivos [1].

El biodiesel está formado por ésteres que introducen oxígeno en la molécula, por lo que tradicionalmente los autores coinciden en señalar que la emisión de compuestos oxigenados es mayor con biodiesel [1][26][30][125][169]. Sin embargo, muchos trabajos recogen escasas diferencias e incluso descensos con el biodiesel

[28][40][120][129][170], por lo que, en conjunto, es difícil concluir acerca de la influencia del combustible en estos compuestos.

Tritthart *et al.* [125] midieron un incremento del 25% en las emisiones de aldehídos, considerados como la suma de formaldehído, acetaldehído, acroleína y propionaldehído, con éster metílico de colza respecto al gasóleo. El mismo resultado obtuvieron Hansen *et al.* [30], aunque éstos no consideraron el propionaldehído y sí la acetona y butanal. También Wörgetter [169] obtuvo un incremento conjunto de aldehídos con el biodiesel, aunque la especiación de los mismos mostró comportamientos muy diferentes. Mientras el formaldehído y la acroleína sufrieron, con biodiesel de colza, un incremento del 5 y 182%, respectivamente, el acetaldehído y propionaldehído descendieron en un 36 y 31%. Staat *et al.* [61] encontraron variaciones mínimas en las emisiones de aldehídos con mezclas al 30% de éster metílico de colza en gasóleo. Sin embargo, al incrementar la concentración de biodiesel al 50% se observó un incremento aproximado del 9% en dichas emisiones.

En su recopilación bibliográfica, Krahel *et al.* [71] observaron que en general, la emisión de aldehídos con biodiesel (siempre de colza) era aproximadamente un 20% superior a la del diesel convencional, independientemente del motor y ciclo ensayado. Si se comparaba aceite de colza crudo, no biodiesel, con gasóleo, la emisión de aldehídos era muy superior, en torno al 300% de media. Esto es coherente con lo recogido por Lapuerta *et al.* [1] en su revisión. Según los autores, las emisiones de aldehídos disminuyen con el grado de pureza del biodiesel (menor contenido en mono, di y triglicéridos, glicerina, etc.), hasta tal punto que no se aprecian variaciones significativas en la concentración de estos compuestos respecto al gasóleo para biodiesel de alta pureza. Por ejemplo, las emisiones de acroleína, sustancia cancerígena, dependen fuertemente del contenido en glicerina del biodiesel [1][26][41][61] [87].

Costa Neto *et al.*, recogido por Pinto *et al.* [155], probaron un combustible diesel y una mezcla del mismo con 20% de biodiesel procedente de aceite usado. La emisión de compuestos oxigenados (principalmente formaldehído y acetaldehído) de esta mezcla fue, aproximadamente, 20% mayor que la del diesel. Ballesteros *et al.* [172] estudiaron sólo aldehídos con un número de átomos de carbono mayor que cuatro, y compararon un diesel y biodiesel puro de aceite usado, así como una mezcla de 70% biodiesel, en un modo de funcionamiento. En promedio, la emisión de estos compuestos fue muy similar con diesel y con la mezcla al 70%, pero la concentración se incrementó al emplear biodiesel puro. Ballesteros *et al.* [172] también estudiaron cetonas, encontrando que sólo aparecían en cantidades significativas con el biodiesel puro, y otros compuestos oxigenados como ésteres, alcoholes y éteres, resultando en un incremento de su concentración al aumentar el porcentaje de biodiesel.

Krahel *et al.* [129] midieron trece compuestos diferentes de la familia de los aldehídos y cetonas. Entre el 30 y 50% de los hidrocarburos totales fueron estos trece compuestos, y a la vez, aproximadamente el 75% de estos compuestos fueron formaldehído y acetaldehído. La emisión total del biodiesel de colza fue un 30% menor que la del diesel convencional. El biodiesel disminuyó la concentración de todos los compuestos estudiados, excepto de la acroleína.

Munack *et al.* [120] realizaron sus ensayos con dos motores, uno monocilíndrico de 4.2 kW y otro policilíndrico de 52 kW, ambos bajo un ciclo agrícola de cinco modos. En el motor monocilíndrico variaron la proporción de biodiesel de colza en la mezcla combustible. El comportamiento de los aldehídos con la proporción de biodiesel no fue lineal. El biodiesel puro emitió menos aldehídos que el gasóleo convencional, pero la

mayor emisión de aldehídos fue para la mezcla con 40% de biodiesel. Por el contrario, en el motor policilíndrico de 52 kW la emisión de aldehídos fue mayor con biodiesel, si bien en este caso sólo ensayaron diesel y biodiesel puros.

Con los resultados obtenidos en tres motores ensayados por Sharp *et al.* [170], de 276, 205 y 119 kW, respectivamente, los autores concluyeron que, en general, el biodiesel disminuía los aldehídos y cetonas en el escape. Esta disminución dependía del porcentaje de biodiesel en el combustible (20 o 100%) y del motor empleado, variando desde 0 hasta 30% menor que con diesel. Por su parte, Turrio-Baldassarri *et al.* [29] ensayaron gasóleo y una mezcla de 20% biodiesel. Sólo el aumento de formaldehído con la mezcla fue estadísticamente significativo. Las diferencias en acetaldehído, acroleína y propionaldehído no fueron estadísticamente significativas. También en los artículos recogidos en Turrio-Baldassarri *et al.* [29] existen discrepancias sobre la influencia del biodiesel en la emisión de estos compuestos oxigenados. En [87] tampoco se apreció diferencia en las emisiones de aldehídos y cetonas con diesel y biodiesel.

Graboski *et al.* [40] ensayaron un motor DDC de 254 kW con dos biodiesel de origen vegetal y dos de origen animal. Las emisiones de aldehídos no fueron significativamente distintas entre el gasóleo y los biodiesel. Sólo uno de los biodiesel de origen animal dio mayor emisión de aldehídos, debido a un fuerte incremento de propionaldehído, que los autores justifican por el mayor contenido en glicerina de este combustible. Esto es coherente con lo recopilado por Krahel *et al.* [71], ya comentado anteriormente, quienes observaron que la emisión de aldehídos era muy superior con aceite de colza (cuando se comparaba con biodiesel o diesel).

En [15] se midió la emisión de aldehídos de dos camiones alimentados con diesel y biodiesel puro, respectivamente. El biodiesel disminuyó la emisión de formaldehído (descenso de 0.4mg/km) y de acetaldehído (descenso de 2.4mg/km), pero aumentó la de propionaldehído (incremento de 0.02mg/km). Los autores no expresaron estos valores en porcentaje de descenso/incremento del biodiesel respecto al diesel.

Graboski encontró en una revisión bibliográfica, Graboski *et al.* [26], varios artículos en los que no se midieron incrementos de aldehídos al ensayar biodiesel. McDonald *et al.* (recogido en [26]) no encontró incrementos de formaldehído cuando se empleaba biodiesel de soja, puro o mezclado con gasóleo. Schäfer (recogido en [26]), midió descensos de casi todos los aldehídos medidos al usar biodiesel de palma. Sólo la acroleína se vio incrementada, lo que Schäfer justificó por el contenido en glicerina del biodiesel. Howes y Rideout (ambos en [26]) midieron la misma concentración de formaldehído con diesel y una mezcla de éste con 20% de biodiesel de soja. Finalmente, Rantanen *et al.* (recogido en [26]) tampoco encontraron diferencias en la emisión de formaldehído con diesel y biodiesel de colza.

La recopilación de artículos presentada por EPA [28] mostró también un descenso de los dos principales aldehídos presentes en las emisiones diesel, formaldehído y acetaldehído, con la presencia de biodiesel en el combustible. Los análisis estadísticos realizados por los autores no mostraron incoherencias, por lo que se concluyó que tales emisiones descendían al aumentar la proporción de biodiesel en el combustible. Las ecuaciones obtenidos por EPA [28] se muestran gráficamente en la Figura 3.22. En el caso de la acroleína, los autores también estimaron descensos al añadir biodiesel, pero las correlaciones no fueron estadísticamente significativas, por lo que los autores se limitaron a indicar que posiblemente (sólo posiblemente) el biodiesel descendía la concentración de acroleína en el escape.

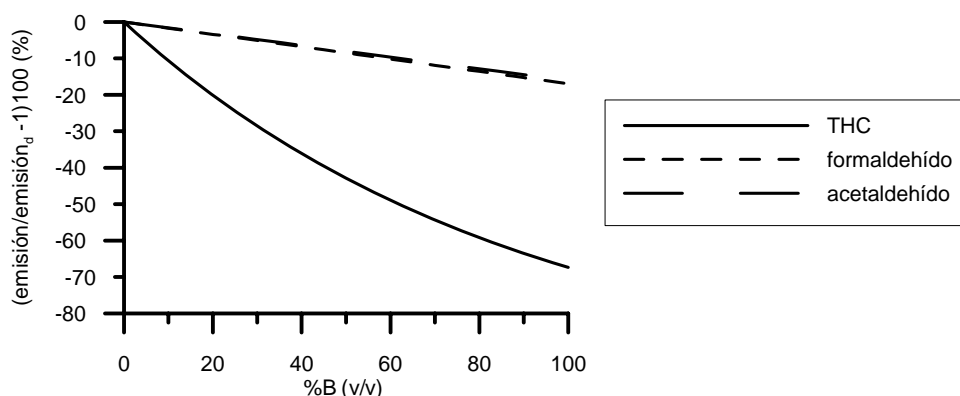


Figura 3.22. Variación estimada, según [28], de acetaldehído y formaldehído al variar el porcentaje de biodiesel en la mezcla.

3.4.5.4. Otros hidrocarburos.

Algunas diolefinas, como el 1,3-butadieno, tienen características mutagénicas y cancerígenas [26]. Su *MIR*, parámetro ya comentado en el apartado 3.4.5.3, toma valores muy altos en algunos compuestos.

Krahl *et al.* [129][150], además de los compuestos mencionados en apartados anteriores, estudiaron tres hidrocarburos insaturados, eteno, etino y propeno. La emisión del biodiesel de colza fue aproximadamente la mitad que la del diesel. Estos mismos autores en otro artículo (Munack *et al.* [120]) midieron los mismos compuestos en un motor diesel distinto al empleado en los dos artículos anteriores ([129][150]). En este caso la emisión del biodiesel fue ligeramente superior a la del diesel.

En el artículo de Sharp *et al.* [170], comentado en los apartados anteriores, se detectó una disminución general, en todos los motores ensayados, de los hidrocarburos gaseosos de 1-12 átomos de carbono, cuando se sustituía el combustible diesel por biodiesel puro de soja. También la mezcla con 20% de biodiesel emitió menor cantidad de estos compuestos, aunque las diferencias con el gasóleo fueron menores. Los autores calcularon el potencial de formación de ozono de estos compuestos, que también resultó menor con biodiesel puro.

Ballesteros *et al.* [172], ya mencionados, midieron parafinas y naftenos. La concentración de parafinas fue mayor con diesel convencional, mientras que la de naftenos era más alta con biodiesel puro. Estos autores también encontraron una cantidad significativa de furanos en el caso del biodiesel puro, pero no pudieron determinar si verdaderamente procedían de la combustión del biodiesel.

En [15] se midió la emisión de 1,3-butadieno en dos camiones alimentados con diesel y biodiesel puro. El biodiesel disminuyó este compuesto en 0.012mg/km, pero los autores no indicaron este descenso en términos porcentuales.

EPA [28] recopiló artículos que recogían emisiones de n-hexano y 1,3-butadieno. Al aplicar los análisis mencionados en los apartados 3.4.5.2 y 3.4.5.3, no pudieron establecer conclusiones seguras sobre la influencia del tipo de combustible en la emisión de ambos compuestos. La correlación entre contenido en biodiesel del combustible y emisión de n-hexano mostró una pequeña reducción de éste con la concentración de aquél. Sin embargo, esta correlación no resultó estadísticamente significativa. Peores fueron los resultados obtenidos para el 1,3-butadieno, donde además de no obtener una correlación estadísticamente significativa, los datos recogidos mostraban un incremento del 39% en la concentración de este compuesto con mezclas del 20% en biodiesel, y un descenso del 12% con biodiesel puro.

3.4.5.5. Efecto tóxico y mutagénico.

La mayoría de los compuestos aromáticos y poliaromáticos, ya comentados en el apartado 3.4.5.2, son tóxicos y mutagénicos. Según Sjögren *et al.*, recogidos por Büniger *et al.* [152], los compuestos poliaromáticos con mayor actividad mutagénica son el pireno, fenantreno, 2-metil antraceno, 3-metil fenantreno y fluoranteno. También los poliaromáticos nitrogenados tiene un marcado carácter mutagénico, según Aakko *et al.* [148].

El ensayo empleado en toda la bibliografía consultada para comparar la actividad mutagénica de los compuestos presentes en el escape de motores diesel operando con diesel y biodiesel es el ensayo de reversión con cepas de la bacteria *Salmonella typhimurium*. Se puede consultar cualquiera de los artículos mencionados en este apartado, además de Ames *et al.* [174], para mayor información sobre este ensayo. Todos los autores consultados recogen que la actividad tóxica mutagénica del escape con biodiesel es menor que con diesel. Respecto a la toxicidad, sólo se ha encontrado un artículo, Büniger *et al.* [152], quienes emplearon un ensayo con células de ratón para evaluar la toxicidad de los compuestos del escape con diesel y biodiesel. El biodiesel resultó más tóxico, y los autores lo justificaron por la posible presencia de mayor combustible sin quemar en el caso del biodiesel. Algunos ácidos grasos, como el erúxico (C22:1) y el linoleico (C18:2), son tóxicos (recogido en [152]).

Krahl *et al.* [129][150][151] compararon la actividad mutagénica de varios combustibles diesel, con distintas concentraciones de azufre, y un biodiesel de colza. De entre los diesel, la actividad mutagénica crecía con el contenido en azufre. Algunos autores mencionados en [29][129][152] presentan correlaciones entre la actividad mutagénica del escape y el contenido en azufre del combustible. La actividad mutagénica del biodiesel fue mucho menor que la de cualquiera de los diesel empleados, debido no sólo a su prácticamente nulo contenido en azufre, sino también a su menor emisión de compuestos aromáticos, comentada en el apartado 3.4.5.2. Crebelli *et al.* [175] también concluyeron que la actividad mutagénica del escape de motores diesel depende el contenido en aromáticos del combustible, justificando así la menor actividad del biodiesel. Muchos compuestos aromáticos y poliaromáticos son conocidos agentes mutagénicos [126][129][152][168].

Munack *et al.* [120] ensayaron cinco modos de funcionamiento de un ciclo agrícola alemán en un motor monocilíndrico de 4.2 kW, con diesel y biodiesel de colza. La actividad mutagénica en todos los modos fue mucho menor con biodiesel, entre aproximadamente dos y ocho veces, dependiendo del modo ensayado.

Kado *et al.* [167] analizaron la actividad mutagénica del escape diesel con gasóleo convencional y mezclas con un biodiesel de aceite usado. Cuando no utilizaban catalizador, la actividad mutagénica del escape disminuía con el porcentaje de biodiesel, entre tres y siete veces, dependiendo de las condiciones de ensayo. Al usar catalizador, la actividad mutagénica del combustible con 20% de biodiesel fue superior al resto, si bien la del biodiesel puro fue menor que la del diesel convencional. Bagley *et al.* [126] ensayaron diesel y biodiesel de soja en un motor de inyección indirecta, con y sin catalizador. En ambos casos el biodiesel disminuía la actividad mutagénica a casi la mitad del valor del diesel.

El mismo autor en otro trabajo, Kado *et al.* [123], ensayó un motor de 11 litros y 254 kW con gasóleo convencional y cinco tipos de biodiesel, variando la materia prima. Dos de ellos eran de origen vegetal (soja y colza), otros dos de origen animal y un último procedente de aceite usado. La actividad mutagénica de todos los biodiesel fue

inferior a la del gasóleo, cuando se comparaba dicha actividad mutagénica referida al trabajo realizado por el motor. Pero cuando se refería no al trabajo sino a la masa de partículas emitida, la actividad mutagénica con los biodiesel era superior a la del gasóleo. De entre los biodiesel, el de mayor actividad mutagénica fue el de colza, sólo ligeramente por debajo del diesel convencional, mientras que la del resto de combustibles biodiesel fue aproximadamente la mitad de la del diesel (referidas todas ellas al trabajo realizado).

Bünger *et al.* [152] ensayaron un motor de tractor de 52 kW en dos modos de funcionamiento, ralentí y condiciones de potencia máxima. En ambos modos el gasóleo convencional resultó más mutagénico que el biodiesel de colza. La cantidad y tipo de compuestos emitidos en condiciones de potencia máxima resultaron más mutagénicos que en ralentí, tanto para diesel como para biodiesel. Estos autores ampliaron sus ensayos en [176][177] incluyendo un biodiesel de soja y varios modos de funcionamiento estacionarios, y obtuvieron que las emisiones mutagénicas con biodiesel eran, en general, menores. Sorprendentemente, encontraron que en determinadas condiciones de funcionamiento los efectos mutagénicos se incrementaban cuando se usaba catalizador de oxidación. Según los propios autores, y a falta de nuevos ensayos para corroborarlo, esto podía ser debido a la formación de nitro-PAH en el catalizador por reacción de NO_x y PAHs.

Lin *et al.* [10] calcularon el carácter cancerígeno de los compuestos poliaromáticos emitidos por un diesel, biodiesel de palma, y mezcla de ambos al 20% de biodiesel. Para ello, multiplicaron la concentración medida de cada compuesto (estudiaron 21 compuestos diferentes) por un factor tóxico equivalente, *TEF*, para así calcular la concentración equivalente de benzo (a) pireno, que es utilizado como compuesto de referencia por su marcado carácter cancerígeno. Los factores tóxicos equivalentes *TEF* empleados fueron descritos por Nisbet *et al.* (como se recoge en [10]). De esta forma, la concentración equivalente de benzo (a) pireno con la mezcla de 20% de biodiesel fue 63% menor que con diesel, y la del biodiesel puro 90% menor.

Turrio-Baldassarri *et al.* [29] no encontraron diferencias significativas en la actividad mutagénica del escape con un combustible diesel y una mezcla con 20% de biodiesel, quizá debido a la baja proporción de biodiesel en esta mezcla.

3.4.5.6. Resumen del apartado.

- Son pocos los artículos existentes en bibliografía que estudien el efecto del biodiesel en la emisión de grupos específicos de hidrocarburos, como aromáticos o aldehídos. En general, la repetitividad de las medidas es muy pobre dificultando enormemente la comparación entre combustibles.
- La mayoría de los autores coinciden en señalar que existe una disminución de compuestos aromáticos y poliaromáticos al usar biodiesel en el motor, debido posiblemente a la ausencia de estos compuestos en el combustible. No obstante y aun usando biodiesel, estos compuestos aparecen en los gases de escape.
- Es difícil establecer conclusiones acerca de la influencia del biodiesel en la emisión de compuestos oxigenados, como aldehídos y cetonas. Debido al oxígeno molecular, es de esperar un aumento de estos compuestos, pero muchos autores, incluso en mayor número que los anteriores, encuentran lo contrario en sus ensayos.
- La toxicidad y carácter mutagénico de los hidrocarburos presentes en los gases de escape con biodiesel es menor que con diesel, debido principalmente a la menor concentración de compuestos aromáticos.

3.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3.

- [1] Lapuerta M., Agudelo J.R., 2004. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo II–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [2] Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., 2002. Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. *SAE paper* 2002-01-1657.
- [3] Armas O., Rodríguez J., Cárdenas M.D., Agudelo A.F., 2004. Efecto del biodiesel procedente de aceites vegetales usados sobre las emisiones y prestaciones de un motor diesel. *Anales del XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica 2004, León (Spain)*.
- [4] Van Gerpen J. The basics of diesel engines and diesel fuels. Disponible on line en: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf> - search=%22the%20basic%20of%20diesel%20engines%20and%20diesel%20fuels%22
- [5] Puhan S., Vedaraman N., Sankaranarayanan G., Bharat Ram B.V., 2005. Performance and emission study of Mahua oil (madhuca indica oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel engine. *Renewable Energy* **30**, 1269-1278.
- [6] Tsolakis A., 2006. Effects on Particle Size Distribution from the Diesel Engine Operating on RME-Biodiesel with EGR. *Energy & Fuels* 10.1021/ef050385c. Disponible on line en: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/asap.cgi/enfuem/asap/pdf/ef050385c.pdf>
- [7] Senatore A., Cardone M., Rocco V., Prati M.V., 2000. A comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel. *SAE paper* 2000-01-0691.
- [8] Kaplan C., Arslan R., Sürmen A., 2006. Performance Characteristics of Sunflower Methyl Esters as Biodiesel. *Energy Sources, Part A* **28**, 751-755.
- [9] Çetinkaya M., Ulusay Y., Tekin Y., Karaosmanoglu F., 2005. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. *Energy Conversion and Management* **46**, 1279-1291.
- [10] Lin Y.C., Lee W.J., Wu T.S., Wang C.T., 2006. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel* **85**, 2516-2523.
- [11] Yücesu H.S., İlkiliç C., 2006. Effect of Cotton Seed Oil Methyl Ester on the Performance and Exhaust Emission of a Diesel Engine. *Energy Sources, Part A* **28**, 389-398.
- [12] Handbook of Biodiesel: Emissions reductions with biodiesel, 1999. Disponible on line en: <http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm>
- [13] Murillo S., Míguez J.L., Porteiro J., Granada E., Morán J.C., 2007. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel* **86**, 1765-1771.
- [14] Tinaut F.V., Melgar A., Briceño Y., Horrillo A., 2005. Performance of vegetable derived fuels in diesel engine vehicles. *International Congress on Combustion Engines PTNSS Kongress – 2005, Poland*.
- [15] Camden Council (Australia), 2005. Camdem Council Biodiesel Truck Trial, Final Report. Disponible on line en: http://www.camden.nsw.gov.au/files/camden_council_biodiesel_final_report_march2005a.pdf

- [16] Romig C., Spataru A., 1996. Emissions and engine performance from blends of soya and canola methyl esters with ARB#2 diesel in a DDC 6V92TA MUI Engine. *Bioresource Technology* **56**, 25-34.
- [17] Shaheed A., Swain E., 1999. Combustion analysis of coconut oil and its methyl esters in a diesel engine. *Proceedings of the I MECH E Part A Journal of Power and Energy* **213(5)**, 417-425.
- [18] Altiparmak D., Deskin A., Koca A., Gürü M., 2007. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. *Bioresource Technology* **98**, 241-246.
- [19] Usta N., 2005. An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester. *Energy Conversion and Management* **46**, 2373-2386.
- [20] Tat M.E., 2003. Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. *PhD Thesis, Iowa State University*.
- [21] Ramadhas A.S., Muraleedharan C., Jayaraj S., 2005. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy* **30**, 1789-1800.
- [22] Carraretto C., Macor A., Mirandola A., Stoppato A., Tonon S., 2004. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. *Energy* **29**, 2195-2211.
- [23] National Biodiesel Board, 1994. Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters. Disponible on line en: http://nationalbiodieselboard.com/resources/reportsdatabase/reports/gen/19941201_gen-005.pdf?search=%22production%20and%20testing%20of%20ethyl%20and%20methyl%20esters%22
- [24] Peterson C.L., Reece D.L., Hammond B.L., Thompson J., Beck S.M., 1994. Processing, Characterization and Performance of Eight Fuels from Lipids. *SAE paper* 946531.
- [25] Silva F.N., Prata A.S., Teixeira J.R., 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management* **44**, 2857-2878.
- [26] Graboski M.S., McCormick R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 125-164.
- [27] Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Zannis T.C., Levendis Y.A., 2004. Operational and Environmental Evaluation of Diesel Engines Burning Oxygen-Enriched Intake Air or Oxygen-Enriched Fuels: A Review. *SAE paper* 2004-01-2924.
- [28] Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the U.S. Environmental Protection Agency), 2002. A comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. *EPA420-P-02-001*.
- [29] Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., Crebelli R., De Berardis B., Iamiceli A.L., Gambino M., Iannaccone S., 2004. Emission comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of the Total Environment* **327**, 147-162.
- [30] Hansen K.F., Jensen M.G., 1997. Chemical and biological characteristics of exhaust emissions from a DI diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester (RME). *SAE paper* 971689.

- [31] Last R.J., Krüger M., Dürnholtz M., 1995. Emissions and Performance Characteristics of a 4-Stroke, Direct Injected Diesel Engine Fueled with Blends of Biodiesel and Low Sulfur Diesel Fuel. *SAE paper* 950054.
- [32] Alam M., Song J., Acharya R., Boehman A., Miller K., 2004. Combustion and Emissions Performance of Low Sulfur, Ultra Low Sulfur and Biodiesel blends in a DI diesel Engine. *SAE paper* 2004-01-3024.
- [33] Canakci M., Van Gerpen J.H., 2001. Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum diesel fuel, Yellow Grease biodiesel, and Soybean Oil biodiesel. *2001 ASAE Annual International Meeting* 016050.
- [34] Canakci M., 2005. Performance and emissions characteristics of biodiesel from soybean oil. *Proceedings of the I MECH E Part D Journal of Automobile Engineering* **D7**, 915-922.
- [35] Monyem A., Van Gerpen J.H., 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* **20**, 317-325.
- [36] Haas M.J., Scott K.M., Alleman T.L. McCormick R.L., 2001. Engine Performance of biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: a High Quality Renewable fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels* **15**, 1207-1212.
- [37] Dorado M.P., Ballesteros E., Arnal J.M., Gómez J., López F.J., 2003. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel* **82**, 1311-1315.
- [38] Agarwal A.K., Das L.M., 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *Trans. of the ASME. Journal of Eng. For Gas Turbine and Power* **123**, 440-447.
- [39] Graboski M.S., Ross J.D., McCormick R.L., 1996. Transient Emissions from No. 2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. *SAE paper* 961166.
- [40] Graboski M.S., McCormick R.L. Alleman T.L., Herring A.M., 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine. *NREL/SR-510-31461*.
- [41] Hamasaki K., Kinoshita E., Tajima H., Takasaki K., Morita D., 2001. Combustion Characteristics of Diesel Engines with Waste Vegetable Oil Methyl Ester. *The fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001)*.
- [42] Sahoo P.K., Das L.M., Babu M.K.G., Naik S.N., 2007. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel* **86**, 448-454.
- [43] Canakci M., 2007. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. *Bioresource Technology* **98**, 1167-1175.
- [44] Yamane K., Ueta A., Shimamoto Y., 2004. Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine. *Int. Journal of Engine Research* **4**, 249-261.
- [45] Labeckas G., Slavinskas S., 2006. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Conversion and Management* **47**, 1954-1967.
- [46] Monyem A., Van Gerpen J.H., Canakci M., 2001. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines. *Transactions of the ASAE* **44(1)**, 35-42.
- [47] Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., Fernández J., 2005. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel* **84**, 773-780.

- [48] Lee C.S., Park S.W., Kwon S.I., 2005. An experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels. *Energy & Fuels* **19**, 2201-2208.
- [49] Szybist J.P., Boehman A.L., Taylor J.D., McCormick R.L., 2005. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect. *Fuel Processing Technology* **86**, 1109-1126.
- [50] Scholl K.W., Sonrenson S.C., 1993. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. *SAE paper* 930934.
- [51] Zhang Y., Van Gerpen J.H., 1996. Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine. *SAE paper* 960765.
- [52] Choi C.Y., Bower G.R., Reitz R.D., 1997. Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D.I. diesel engines. *SAE paper* 970218.
- [53] Kegl B., 2006. Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel. *Fuel* **85**, 2377-2387.
- [54] Chico J., 2005. Simulación del comportamiento de un sistema de inyección con bomba rotativa. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200096, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [55] Tat, M.E., Van Gerpen J.H., 2003. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. *NREL/SR-510-31462*.
- [56] Boehman A.L., Song J., Alam M., 2005. Impact of biodiesel Blending on Diesel Soot and the Regeneration of Particulate Filters. *Energy & Fuels* **19**, 1857-1864.
- [57] Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2003. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modelling. *Transactions of the ASAE* **46(6)**, 1487-1493.
- [58] Schmidt K., Van Gerpen, J.H., 1996. The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions. *SAE paper* 961086.
- [59] Cardone M., Prati M.V., Rocco V., Seggiani M., Senatore A., Vitolo S., 2002. Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions, *Environmental Science and Technology* **36(21)**, 4656-4662.
- [60] Schumacher L.G., Borgelt S.C., Hires W.G., Spurling C., Humphrey J.K., Fink J., 1993. Fueling diesel engines with esterified soybean oil – Project Update. *ASAE Paper* MC93-101.
- [61] Staat F., Gateau P., 1995. The effects of rapeseed oil methyl ester on diesel engine performance, exhaust emissions and long term behaviour —A summary of three years of experimentation. *SAE paper* 950053.
- [62] Durbin T.D., Collins, J.R., Norbeck J.M., Smith M.R., 2000. Effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* **34(3)**, 349-355.
- [63] Ballesteros R., 2002. Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [64] Jankowski A., Seczyk J., Reksa M., Sitnik L., 1994. Rapeseed oil methyl ester fuel as alternative diesel fuel for high speed diesel engines for urban buses. *Natural Gas and Alternative Fuels for Engines, ASME ICE* **24**.
- [65] FEV Engine Technology, 1994. Emissions and Performance Characteristics of the Navistar T444E DI engine fuelled with blends of biodiesel and low sulphur diesel. *Final Report to National Biodiesel Board*.
- [66] Schumacher L.G., Borgelt S.C., Hires W.G., Fosseen D., Goetz W., 1994. Fueling diesel engines with blends of methyl ester soybean oil and diesel fuel. Disponible on line en: <http://www.missouri.edu/~pavt0689/ASAED94.htm>

- [67] Marshall W., Schumacher L.G., Howell S., 1995. Engine Exhaust Emissions Evaluation of a Cummins L10E when fuelled with a biodiesel blend. *SAE paper* 952363.
- [68] Yuan W., Hansen A.C., Tat M.E., Van Gerpen J.H., Tan Z., 2005. Spray, Ignition and Combustion Modeling of Biodiesel Fuels for Investigating NOx Emissions. *Transactions of the ASAE* **48(3)**, 933-939.
- [69] Choi C.Y., Reitz R.D., 1999. A Numerical Analysis of the Emissions Characteristics of Biodiesel Blended Fuels. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **121**, 31-37.
- [70] Serdari A., Fragioudakis K., Teas C., Zannikos F., Stournas S., Lois E., 1999. Effect of biodiesel Addition to Diesel Fuel on Engine Performance and Emissions. *Journal of Propulsion and Power* **15(2)**, 224-231.
- [71] Krahel J., Munack A., Bahadir M., Schumacher L., Elser N., 1996. Review: Utilization of Rapeseed Oil, Rapeseed Oil Methyl Ester or diesel Fuel: Exhaust Gas Emissions and Estimation of Environmental Effects. *SAE paper* 962096.
- [72] McCormick B., 2005. Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions. *National Renewable Energy Laboratory*. Disponible on line en: http://www.eere.energy.gov/cleancities/toolbox/pdfs/mccormick_webcast.pdf
- [73] McCormick B., 2005. Effects of Biodiesel on NOx Emissions. *National Renewable Energy Laboratory*. Disponible on line en: <http://www.arb.ca.gov/fuels/diesel/altdiesel/060805mccormick.pdf>
- [74] Li X., Gülder Ö.L., 1998. Effects of Fuel Cetane Number, Density and Aromatic Content on Diesel Engine NOx Emissions at Different Operating Conditions. *The Fourth International Symposium COMEDIA 98*, 111-116.
- [75] Nabi N., Akhter S., Mhia Z.S., 2006. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology* **97**, 372-378.
- [76] Wang W.G., Lyons D.W., Clark N.N., Gautam M., Norton P.M., 2000. Emissions from nine heavy trucks fuelled by diesel and biodiesel blend without engine modification, *Environmental Science and Technology* **34(6)**, 933-939.
- [77] Durbin T.D., Norbeck J.M., 2002. Effects of Biodiesel Blends and Arco EC-Diesel on Emissions from Light Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environ. Sci. and Technology* **36**, 1686-1691.
- [78] Peterson C.L., Reece D.L., 1996. Emissions Testing with Blends of Esters of Rapeseed Oil Fuel With and Without a Catalytic Converter. *SAE paper* 961114.
- [79] McCormick R.L., Alleman T.L., 2005. Impact of Biodiesel on Pollutant Emissions from Diesel Engines. *National Renewable Energy Laboratory*. Disponible on line en: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/05.pdf>
- [80] National Biodiesel Board. Biodiesel emissions. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.pdf
- [81] Labeckas G., Slavinskas S., 2006. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Conversion and Management* **47**, 1954-1967.
- [82] Boehman A., Alam M., Song J., Acharya R., Szybist J., Zello V., Miller K., 2003. Fuel Formulation Effects on Diesel Fuel Injection, Combustion, Emissions and Emission Control. *Diesel Engine Emissions Reduction Conference*. Disponible on line en: <http://www.osti.gov/fcvt/deer2003/boehmanpresentation.pdf>
- [83] Rodríguez-Antón L.M., Casanova-Kindelan J., Tardajos G., 2000. High Pressure Physical Properties of Fluids used in diesel Injection Systems. *SAE paper* 2000-01-2046.

- [84] Fernando S., Hall C., Jha S., 2006. NO_x Reduction from Biodiesel Fuels. *Energy Fuels* **20**(1), 376-382.
- [85] Szybist J.P., Kirby S.R., Boehman A.L., 2005. NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel. *Energy & Fuels* **19**, 1484-1492.
- [86] Iida N., Suzuki Y., Sato G.T., Sawada T., 1986. Effects of Intake Oxygen Concentration on the Characteristics of Particulate Emissions from a D.K. Diesel Engine. *SAE paper* 861233.
- [87] Étude réalisée par la société ECOBILAN pour le compte de l'ONIDOL, 1993-1995. Evaluation comparée des filières gazole et diester.
- [88] Chang D.Y., Van Gerpen J.H., 1997. Fuel properties and engine performance for biodiesel prepared from modified feedstocks. *SAE paper* 971684.
- [89] McCormick R.L., Tennant C.J., Hayes R.R., Black S., Ireland J., McDaniel T., Williams A., Frailey M., Sharp C.A., 2005. Regulated Emissions from Biodiesel Tested in Heavy-Duty Engines Meeting 2004 Emission Standards. *SAE paper* 2005-01-2200.
- [90] Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the U.S. Environmental Protection Agency), 2003. The effect of Cetane Number Increase Due to Additives on NO_x Emissions from Heavy-Duty Highway Engines. *EPA-420-R-03-002*.
- [91] Cheng A.S., Upatnieks A., Mueller C.J., 2006. Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine. *International Journal of Engine Research* **7**, 297-318.
- [92] Ban-Weiss G.A., Chen J.Y., Buchholz B.A., Dibble R.W., 2007. A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; a new (old) theory. *Fuel Processing Technology* **88**, 659-667.
- [93] Nabi N., Shahadat Z., Rhaman S., Alam Beg M. R., 2004. Behavior of Diesel Combustion and Exhaust Emission with Neat Diesel fuel and diesel-Biodiesel Blends. *SAE paper* 2004-01-3034.
- [94] Peterson C.L., Taberski J.S., Thompson J.C., Chase C.L., 2000. The Effect of Biodiesel Feedstock on Regulated Emissions in Chassis Dynamometer Tests of a Pickup Truck. *Transactions of the ASAE* **43**(6), 1371-1381.
- [95] Wyatt V.T., Hess M.A., Dunn R.O., Foglia T.A., Hass M.J., Marmer W.N., 2005. Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **82**, 585-591.
- [96] Knothe G., Sharp C.A., Ryan III T.W., 2006. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy & Fuels* **20**, 403-408.
- [97] Walker K., 1994. Biodiesel from Rapeseed. *Journal of the Royal Agricultural Society of England* **155**, 43-47.
- [98] Leung D.Y.C., Luo Y., Chan T.L., 2006. Optimization of Exhaust Emissions of a Diesel engine Fuelled with Biodiesel. *Energy & Fuels*, 10.1021/ef050383s.
- [99] Agarwal D., Sinha S., Agarwal A. K., 2006. Experimental investigation of control of NO_x emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. *Renewable Energy* **31**, 2356-2369.
- [100] Pradeep V., Sharma R.P., 2006. Use of HOT EGR for NO_x control in a compression ignition engine fuelled with bio-diesel from Jatropa oil. *Renewable Energy* doi:10.1016/j.renene.2006.04.017.
- [101] Tat M.E., Van Gerpen J.H., 2001. Biodiesel Blend Detection Using a Fuel Composition Sensor. *ASAE Meeting Presentation* 01-6052.

- [102] Tat M.E., Van Gerpen J.H., 2002. Physical Properties and Composition Detection of Biodiesel-diesel Fuel Blends. *ASAE Meeting Presentation 026084*.
- [103] Chapman E., Hile M., Pague M., Song J., Boehman A., 2004. Eliminating the NO_x Emissions Increase Associated with Biodiesel. *95th AOCS annual meeting and expo2004*.
- [104] Chapman E., Boehman A.L., 2006. Emissions characteristics of a light duty diesel engine fuelled with a hydrogenated biodiesel fuel. *The 231st National Meeting of the American Chemical Society*.
- [105] McCormick R.L., Alvarez J.R., Graboski M.S., 2003. NO_x Solutions for Biodiesel. *NREL/SR-510-31465*.
- [106] Lin C.Y., Lin S.A., 2007. Effects of emulsification variables on fuel properties of two-three-phase biodiesel emulsions. *Fuel* **86**, 210-217.
- [107] Ullman T.L., Spreen K.B., Mason R.L., 1994. Effects of Cetane Number, Cetane Improver, Aromatics, and Oxygenates on 1994 heavy-Duty diesel Engine Emissions. *SAE paper* 941020.
- [108] Bermúdez V.R., Martínez S., 2003. Efectos de la composición del gas-oil sobre las emisiones contaminantes. *Ingenierías* **VI(21)**, 18-24.
- [109] Hess M.A., Hass M.J., Thomas A.F., Marmer W.N., 2005. Effect of Antioxidant Addition on NO_x Emissions from Biodiesel. *Energy & Fuels* **19**, 1749-1754.
- [110] Nakajima m., Shimoda M., Nakagome K., 1987. Relations between particulates and black smoke/HC in Diesel emissions. *ImechE*, C350/87.
- [111] Williams P.T., Bartle K.D., Andrews G.E., 1987. The role of lubricating oil in Diesel particulate and particulate PAC emissions. *SAE paper* 872084.
- [112] Abbass M.K., Williams P.T., Andrews G.E., Bartle K.D., 1987. The aging of lubricating oil, the influence of unburnt fuel and particulate SOF contamination. *SAE paper* 872085.
- [113] Cuthbertson R.D., Shore P.R., Sundstrom L. Heden P.O., 1987. Direct analysis of Diesel particulate-bound hydrocarbons by gas chromatography with solid sample injection. *SAE paper* 870554.
- [114] Williams P.T., Bartle K.D., Andrews G.E., 1986. The relations between polyaromatic compounds in Diesel fuels and particulates. *Fuel* **65**, 1150-1158.
- [115] Williams P.T., Andrews G.E., 1987. Diesel particulate emissions: the role of unburnt fuel in the organic fraction composition. *SAE paper* 870554.
- [116] Henderson T.R., sun J.D., Li A.P., Hanson R.L., Bechtold W.E., Harvey T.V., Shabanowitz J., Junt D.F., 1984. GC/MS and MS/MS studies of Diesel exhaust mutagenicity and emissions from chemically defined fuels. *Environmental Science and Technology* **18**, 428-434.
- [117] Frenklach M., 1990. Detailed mechanism and modelling of soot formation. *Conference on mechanism of non-uniform combustion, Tokio*.
- [118] Smith G.W., 1982. Kinetic aspects of diesel soot coagulations. *SAE paper* 820466.
- [119] Frisch L.E., Johnson J.H., Leddy D.G., 1979. Effect of fuels and dilution ratio on Diesel particulate emissions. *SAE paper* 790417.
- [120] Munack A., Schröder O., Krah J., Bünger J., 2001. Comparison of Relevant Gas Emissions from Biodiesel and Fossil Diesel Fuel. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development* **III**, manuscript EE 01 001.
- [121] Alfuso S., Auriemma M., Police G., Prati M.V., 1993. The effect of methyl ester of rapeseed oil on combustion and emissions of DI engines. *SAE paper* 932801.

- [122] Payri F., Macián V., Arrègle J., Tormos B., Martínez J.L., 2005. Heavy-Duty Diesel Engine Performance and Emission Measurements for Biodiesel (from Cooking Oil) Blends Used in the ECOBUS Project. *SAE paper* 2005-01-2205.
- [123] Kado N.Y., Kuzmicky P.A., 2003. Bioassay Analyses of Particulate Matter From a Diesel Bus Engine Using Various Biodiesel Feedstock fuels. *NREL/SR-510-31463*.
- [124] Schumacher L.G., Marshall W., Krah J., Wetherell W.B., Grabowski M.S., 2006. Biodiesel Emissions Data from Series 60 DDC Engines. *Transactions of the ASAE* **44(6)**, 1465-1468.
- [125] Tritthart P., Zelenka P., 1990. Vegetable oils and alcohols – Additive fuels for diesel engines. *SAE paper* 905112.
- [126] Bagley S.T., Gratz L.D., Johnson J.H., McDonald J.F., 1998. Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine. *Environment Science and Technology* **32**, 1183-1191.
- [127] Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., Carmona M., 2000. Fuel Formulation Effects on Passenger Car diesel Engine Particulate Emissions and Composition. *SAE paper* 2000-01-1850.
- [128] Armas O., Hernández J.J., Cárdenas M.D., 2006. Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation. *Fuel* **85**, 2427-2438.
- [129] Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Bünger J., 2003. Comparison of biodiesel with different diesel fuels regarding exhaust gas emissions and health effects. Disponible on line en: http://www.ufop.de/downloads/Biodiesel_comparison.pdf
- [130] Martini G., Astorga C., Farfaletti A., 2005. Effect of Biodiesel Fuels on Pollutant Emissions from LD Diesel Vehicles. *Institute for Environment and Sustainability*.
- [131] Frijters P.J.M., Baert R.S.G., 2004. Oxygenated fuels for clean heavy-duty engines. *Proceedings of VAFSEP2004*. Disponible on line en: <http://www.mate.tue.nl/mate/pdfs/4544.pdf>
- [132] Sison K., Ladommatos N., Song H., Zhao H., 2007. Soot generation of diesel fuels with substantial amounts of oxygen-bearing compounds added. *Fuel* **86**, 345-352.
- [133] Song J., Alam M., Boehman A.L., Kim U., 2006. Examination of the oxidation behavior of diesel soot. *Combustion and Flame* **146**, 589-604.
- [134] Jung H., Kittelson D.B., Zachariah M.R., 2006. Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation. *Environmental Science & Technology* **40(16)**, 4949-4955.
- [135] Martos F.J., 2006. Caracterización morfológica de las partículas diesel. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [136] Durán A., Monteagudo J.M., Armas O., Hernández J.J., 2006. Scrubbing effect on diesel particulate matter from transesterified waste oils blends. *Fuel* **85**, 923-928.
- [137] Gómez M.A., 2006. Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [138] Fuentes E., 2006. Caracterización de la influencia de las condiciones de operación de motor sobre la distribución de tamaños de las partículas diesel. *PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia*.

- [139] The Coordinating Research Council (Southwest Research Institute, United States), 2005. 2007 Diesel Particulate Measurement Research. *SwRI Project No. 03.10415*.
- [140] Morawska L., Bofinger N.D., Kocis L., Nwankwoala A., 1998. Submicrometer and Supermicrometer Particles from Diesel Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology* **32**(14), 2033-2042.
- [141] Kittelson D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Science* **29**(5/6), 575-588.
- [142] Environmental Protection Agency, 2002. Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. Disponible on line en: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=29060>
- [143] Lue Y.F., Yeh Y.Y., Wu C.H., 2001. The emission characteristics of a small DI Diesel engine using biodiesel blended fuels. *J. Environ. Sci. Health* **A36**(5), 845-859.
- [144] Munack A., Daufmann, Schröder O., Krah J., Bünger J., 2006. Comparison of Shell Middle Distillate, Premium Diesel Fuel and Fossil diesel Fuel with Rapeseed Oil Methyl Ester (Research Project Final Report). *Federal Agricultural Research Centre, Institute of Technology and Biosystems Engineering, Alemania*. Disponible on line en: http://www.ufop.de/downloads/Final_Report_SMDS.pdf
- [145] Metz N. (BMW Group), 2004. Particulates and Health Effects From Diesel Engines. *AutoTechnology* **5**, 62-66.
- [146] Maricq M.M., Chase R.E., Podsiadlik D.H., Vogt R., 1999. Vehicle Exhaust Particle Size Distributions: A Comparison of Tailpipe and Dilution Tunnel Measurements. *SAE paper* 1999-01-1461.
- [147] Desantes J.M., Bermúdez V., Pastor J.V., Fuentes E., 2004. Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions from heavy duty diesel engines by means of a scanning mobility particle sizer. *Measurement Science and Technology* **15**, 2083-2098.
- [148] Aakko P., Nylund N.O., Westerholm M., Marjamäki M., Moisio M., Hillamo R., Mäkelä T., 2002. Emissions from Heavy-Duty Engine with and without Aftertreatment Using Selected Biofuels. *FISITA 2002 World Automotive Congress Proceedings*, F02E195.
- [149] Mathis U. Mohr M., Kaegi R., bertola A., Boulouchos K., 2005. Influence of Diesel Engine Combustion Parameters on Primary Soot Particle Diameter. *Environmental Science and Technology* **39**, 1887-1892.
- [150] Krah J. Munack A., Schröder O., Stein H., Bünger J., 2003. Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. *SAE paper* 2003-01-3199.
- [151] Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Herbst L., Kaufmann A., Bünger J., 2005. Fuel Design as Constructional Element with the Example of Biogenic and Fossil Diesel Fuels. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development* **VII**, manuscript EE 04 008.
- [152] Bünger J., Krah J., Baum K., Schröder O., Müller M, Westphal G., Ruhnau P., Schulz T.G., Hallier E., 2000. Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Arch Toxicol* **74**, 490-498.
- [153] Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Agudelo J.R., 2007. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Technology* doi:10.1016/j.biortech.2007.01.033.

- [154] Chen Y.C., Wu C.H., 2002. Emissions of submicron particles from a direct injection diesel engine by using biodiesel. *J. Environ. Sci. Health* **A37(5)**, 829-843.
- [155] Pinto A.C., Guarieiro L.L.N., Rezende J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes E.A., Pereira P.A.P., Andrade J.B., 2005. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* **16(6B)**, 1313-1330.
- [156] Masjuki H., Zaki A.M., Sapuan S.M., 1993. Methyl ester of palm oil as an alternative diesel fuel. *Fuels for Automotive and Industrial Diesel Engines*, 104.
- [157] Shi X., Yu Y., He H., Shuai S., Wang J., Li R., 2005. Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel* **84**, 1543-1549.
- [158] Nwafor O.M.I., 2004. Emission characteristics of diesel engine operating on rapeseed methyl ester. *Renewable Energy* **29**, 119-129.
- [159] Charlet A., Higelin P., Andrzejewski J., 1993. Etude comparative des émissions d'un moteur diesel fonctionnant au gazole et différentes huiles végétales. *Entropie* **174/175**, 109-113.
- [160] Storey J.M., Lewis S.A., West B.H. Huff S.A., Slucer C.S., Wagner R.M., Domingo N., Thomas J., Kass M., 2005. Hydrocarbon species in the exhaust of diesel engines equipped with advanced emissions control devices. *CRC Project No. AVFL-10b-2*.
- [161] Muñoz M., Moreno F., Morea J., 2004. Emissions of an Automobile Diesel Engine Fueled with Sunflower Methyl Ester. *Transactions of the ASAE* **47(1)**, 5-11.
- [162] Abd-Alla G.H., Soliman H.A., Badr O.A., Abd-Rabbo M.F., 2001. Effects of diluent admissions and intake air temperature in exhaust gas recirculation on the emissions of an indirect injection dual fuel engine. *Energy Conversion and Management* **42**, 1033-1045.
- [163] Chang D.Y., Van Gerpen J.H., 1998. Determination of Particulate and Unburned hydrocarbon Emissions from Diesel Engines Fueled with Biodiesel. *SAE paper* 982527.
- [164] Supercetane Technology. Disponible on line en: http://www.nrcan.gc.ca/se/etb/cetc/cetc01/htmldocs/Publications/factsheet_supercetane_technology_e.htm
- [165] Oil yields and characteristics. Disponible on line en: http://journeytoforever.org/biodiesel_yield2.html
- [166] AMSOIL Diesel Fuel Aditives. Disponible on line en: http://www.syntheticwarehouse.com/diesel_fuel_injector_additive.htm
- [167] Kado N.Y., Okamoto R.A., Kuzmicky P.A., 1996. Chemical and Bioassay Analyses of Diesel and Biodiesel Particulate Matter: Pilot Study. Disponible on line en: http://journeytoforever.org/biofuel_library/UCDavisBiodiesel.pdf
- [168] Health Effects Institute, 1995. Diesel Exhaust Exposure Pathways. Disponible on line en: <http://www.umn.edu/eoh/hazards/hazardssite/dieselexhaust/dieselexposurepath.html>
- [169] Wörgetter M., 1991. Erprobung von biodiesel, biokraftstoffe für dieselmotoren. *Symposium No. 13982/68.236*.
- [170] Sharp C.A., Howell S.A., Jobe J., 2000. The Effect of Biodiesel Fuels on Transient Emissions from Modern diesel Engines, Part II Unregulated Emissions and Chemical Characterization. *SAE paper* 2000-01-1968.
- [171] Mittelbach M., Tritthart P., 1988. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *JAOCs* **65(7)**, 1185-1187.

- [172] Ballesteros R., Hernández J.J., Lyons L.L., Tapia A., 2006. Speciation of Diesel Exhaust Hydrocarbons Emissions Using Biofuels on an Automotive Engine. *Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines, Thiesel 2006*.
- [173] Pedersen J.R., Ingemarsson A., Olsson J.O., 1999. Oxidation of Rapeseed of Rapeseed, Rapeseed Methyl Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GC/MS. *Chemosphere* **38(11)**, 2467-2474.
- [174] Ames B.N., McCann J., Yamasaki E., 1975. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Res.* **31**, 347-363.
- [175] Crebelli R., Conti L., Crochi B., Carere A., Bertoli C., Del Giacomo N., 1995. The effect of fuel composition on the mutagenicity of diesel engine exhaust. *Mutation Research* **346(3)**, 167-172.
- [176] Bünger J., Krahel J., Weigel A., Schröder O., Brüning T., Müller M., Hallier E., Westphal G., 2006. Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions. *Genotoxicity and Carcinogenicity* **80**, 540-546.
- [177] Bünger J., Müller M., Krahel J., Baum K., Weigel A., Hallier E., Schullz T. G., 2005. Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* **15(5)**, 391-397.

4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.	171
4.1. INTRODUCCIÓN.....	171
4.2. MEDIDA DE PROPIEDADES DE COMBUSTIBLES.....	171
4.2.1. Cromatógrafo para determinación de ésteres.....	171
4.2.2. Densímetros.....	171
4.2.3. Viscosímetros.	172
4.2.4. Bomba calorimétrica.	172
4.2.5. Destilador.	173
4.2.6. Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF).	173
4.2.7. Acidez.....	174
4.3. INSTALACIÓN DEL ENSAYO EN MOTOR.	174
4.3.1. Esquema general de la instalación.	174
4.3.2. Motor.	175
4.3.3. Freno.	176
4.3.4. Instrumentación y control.	176
4.3.4.1. Temperaturas y presiones medias.	176
4.3.4.2. Consumo de combustible.....	177
4.3.4.3. Consumo de aire.....	178
4.3.4.4. Control del EGR.	179
4.4. SISTEMAS DE ADQUISICIÓN Y CONTROL DE DATOS Y DIAGNÓSTICO TERMODINÁMICO.....	179
4.4.1. Sistemas de adquisición y control de datos.	179
4.4.2. Diagnóstico termodinámico.	180
4.4.2.1. Cadena de adquisición de datos.....	180
4.4.2.2. Captador de presión.	180
4.4.2.3. Codificador angular.	181
4.4.2.4. Oscilógrafo.	181
4.4.2.5. Modelo de diagnóstico.	182
4.5. MEDIDA DE EMISIONES CONTAMINANTES.	182
4.5.1. Medida de masa total de partículas.	182
4.5.1.1. Minitúnel de dilución.....	182
4.5.1.2. Filtros.	184
4.5.1.3. Balanza de precisión.	185
4.5.1.4. Cámara climática.	185
4.5.2. Medida de opacidad.	185
4.5.2.1. Opacímetro de mancha.....	185
4.5.2.2. Opacímetro de dispersión de luz.	186
4.5.3. Medida de distribuciones de partículas – SMPS.	187

4.5.4. Equipos de emisiones gaseosas.	190
4.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LAS PARTÍCULAS.	191
4.6.1. Determinación de la fracción volátil de las partículas – balanza de termogravimetría.....	191
4.6.2. Caracterización morfológica de partículas.	192
4.6.2.1. <i>Microscopio electrónico de barrido (SEM).....</i>	<i>192</i>
4.6.2.2. <i>Programa de tratamiento de imágenes.</i>	<i>192</i>
4.7. PROGRAMA DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO – SPSS.	192
4.8. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 4.....	192

4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

4.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presenta la instalación experimental empleada para la realización de los ensayos de esta tesis. La mayor parte de los equipos se encuentran en las instalaciones que el Grupo de Combustibles y Motores (GCM) tiene en el Edificio Politécnico de la Universidad de Castilla-La Mancha, en Ciudad Real. Se han incluido tanto los equipos utilizados para la medida de propiedades de los combustibles como los utilizados en el ensayo de éstos en motor.

4.2. MEDIDA DE PROPIEDADES DE COMBUSTIBLES.

4.2.1. Cromatógrafo para determinación de ésteres.

El cromatógrafo de gases, modelo Hewlett Packard 6890 (ver Figura 4.1), que se encuentra en el Laboratorio de Aceites y Grasas de la Facultad de Químicas, ha sido empleado para la determinación de la composición porcentual de ésteres metílicos en los biodiesel puros ensayados, mediante la técnica de cromatografía gaseosa en columna capilar de sílica fundida y fase SGL-1000, según norma EN 14103. Las especificaciones del equipo y del método pueden consultarse en [1].

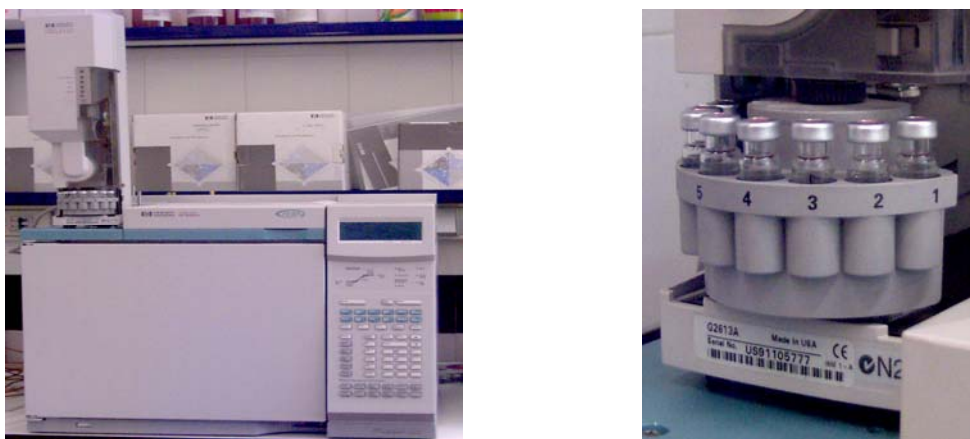


Figura 4.1. Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890.

4.2.2. Densímetros.

Para la medida de la densidad de los combustibles (norma EN 3675) se han empleado densímetros (boyas calibradas), los cuales se sumergen en el líquido de manera que la lectura de la densidad se obtiene en el nivel de flotación de la boya. El densímetro Proton (Figura 4.2) permite la medición de la densidad en líquidos entre 800 y 900 kg/m³, con un error inferior a 1 kg/m³. Para conseguir la temperatura de medida (15 °C) se usó un baño termostático Tamson modelo TV 2000, también mostrado en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Densímetros Proton (izqda.) y baño termostático Tamson TV 2000 (dcha.).

4.2.3. Viscosímetros.

Se han empleado viscosímetros Ostwald calibrados (ver Figura 4.3) para la medida de la viscosidad cinemática de los combustibles, según norma EN 3104. Estos viscosímetros consisten en un tubo capilar a través del cual fluye un volumen calibrado en un tiempo determinado. Este tiempo es proporcional a la viscosidad, siendo la constante de proporcionalidad única para cada viscosímetro. Para conseguir la temperatura de medida (40 °C) se ha empleado el mismo baño descrito en el apartado 4.2.2.



Figura 4.3. Viscosímetros Ostwald.

4.2.4. Bomba calorimétrica.

Para la medida del poder calorífico superior de los combustibles (norma ISO 1928) se ha empleado un calorímetro Parr, modelo 1351 (ver Figura 4.4), diseñado para proporcionar calores de combustión de combustibles sólidos y líquidos. Dicho calorímetro está dotado de un hardware y un software de tercera generación y permite correcciones de ácido nítrico, azufre y alambre de ignición.



Figura 4.4. Bomba calorimétrica PARR modelo 1351.

4.2.5. Destilador.

Para la obtención de las curvas de destilación de los combustibles puros ensayados se ha utilizado el destilador construido por el Grupo de Combustibles y Motores, según norma ASTM D86. Los elementos principales de este destilador (matraz, manta calefactora, termómetro, tubo condensador y probeta) se observan en la Figura 4.5.



Figura 4.5. Destilador.

4.2.6. Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF).

El punto de obstrucción de filtros en frío de los combustibles se ha medido bajo norma EN 116 mediante un equipo manual de la marca Julabo, modelo FP50, situado en el Instituto de Tecnología Química y Ambiental ITQUIMA (ver Figura 4.6). El método de medida puede consultarse en [1].



Figura 4.6. Medidor de POFF Julabo FP50.

4.2.7. Acidez.

El medidor de acidez Methrom Titrino 702 SM, ver Figura 4.7, fue empleado para la determinación de la acidez de los combustibles ensayados, según norma EN 14104. El principio de funcionamiento se detalla en [1]. El equipo posee conexión para electrodos polarizados o potenciométricos. Mediante conexión RS232 permite enviar y recibir datos de un controlador externo.



Figura 4.7. Medidor de acidez Methrom Titrino 702 SM.

4.3. INSTALACIÓN DEL ENSAYO EN MOTOR.

4.3.1. Esquema general de la instalación.

Los ensayos se han realizado en los laboratorios pertenecientes al Grupo de Combustibles y Motores de la Universidad de Castilla-La Mancha. Una visión general de la instalación empleada para la realización de los ensayos sobre motor se puede

observar en la Figura 4.8. Los elementos que se muestran en este esquema se desarrollan en los siguientes apartados.

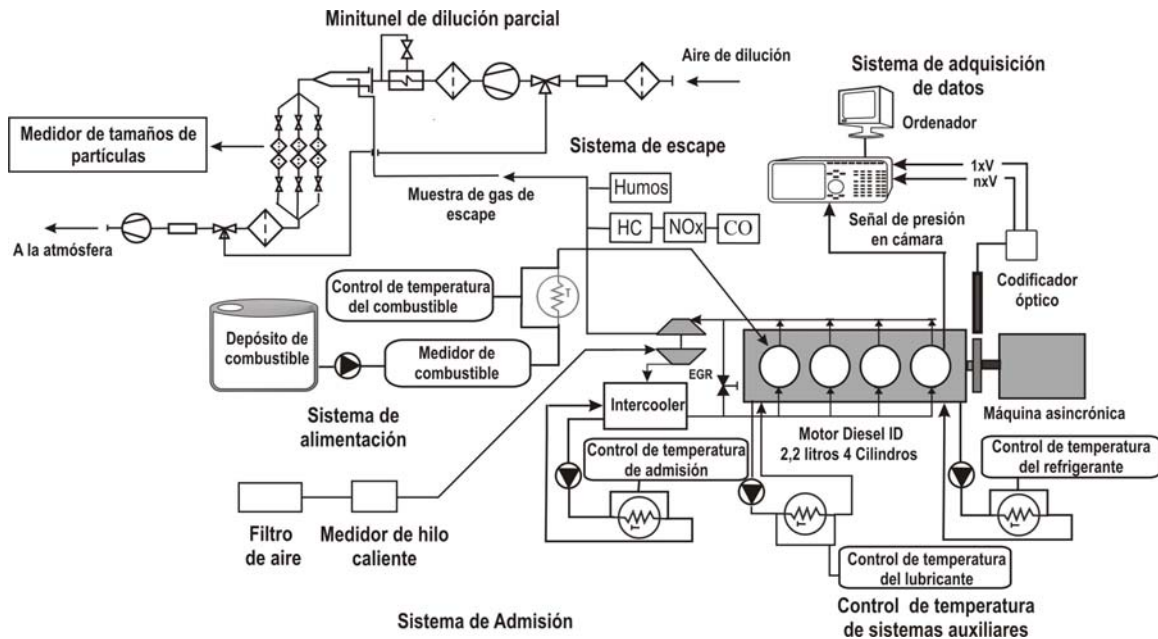


Figura 4.8. Esquema general de la instalación empleada para la realización de los ensayos en motor.

4.3.2. Motor.

Se empleó un motor diesel de automoción, Nissan YD2.2Di, típico de los que hoy día recorren las carreteras europeas, y que está montado en el banco de ensayos del GCM. Este motor es de cuatro tiempos, cuatro cilindros en línea, turbo-sobrealimentado y de inyección directa con bomba de inyección rotativa, controlada electrónicamente [2]. En la Tabla 4.1 se resumen sus características más importantes.

Tabla 4.1. Características del motor Nissan YD2.2Di.

Marca	Nissan
Modelo	YD2.2Di
Bomba de inyección	Bosch VP44
Número de cilindros	4
Cilindrada	2184 cm ³
Diámetro	86.5 mm
Carrera	94 mm
Relación de compresión	18:1
Válvulas por cilindro	4
Sistema de encendido	Compresión
Sistema de alimentación	Inyección directa, Turbo, intercooler
Par máximo	235 Nm a 2000 rpm
Potencia máxima	84 kW a 4000 rpm
Control de emisiones	EGR, catalizador
Tipo de EGR	Caliente, regulado con Stepper Motor

Una vista general del banco de ensayos, con el motor y el freno acoplado (ver apartado 4.3.3) puede observarse en la Figura 4.9.

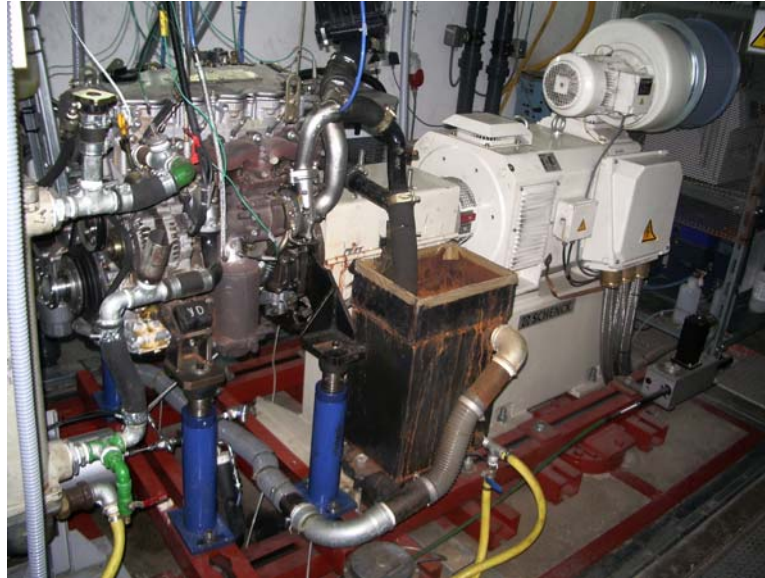


Figura 4.9. Vista del banco de ensayos.

4.3.3. Freno.

El freno utilizado en los ensayos es una máquina eléctrica asíncrona Schenck Pegasus GmbH modelo Dinas₃ LI250. Su objetivo es establecer las condiciones de funcionamiento del motor [2]. El usuario puede gobernar el ensayo controlando dos de estos tres parámetros: régimen de giro (n), par efectivo (M_e) y posición del servomotor (ver párrafo siguiente) que controla el acelerador del motor. El tercer parámetro es un resultado derivado de los dos parámetros controlados. La Tabla 4.2 presenta alguna de sus características [3], y en la Figura 4.9 se presenta una vista del freno en el banco de ensayos del GCM.

Tabla 4.2. Especificaciones del freno asíncrono Schenck Pegasus GmbH Dinas₃ LI250.

Potencia	250 kW
Régimen máximo	10000 rpm
Peso	580 kg
Caudal de aire frío	900 m ³ /h
Temperatura del aire frío	-30/40 °C
Precisión medida del par	± 0.1%
Precisión en la medida del régimen	± 1 rpm

El actuador del acelerador, formado por un mando electromecánico con un motor asíncrono trifásico permanentemente alimentado, se encuentra interconectado con el módulo de control y potencia del acelerador, cuya señal es acondicionada, evaluada y transferida al controlador digital X_{act-DE}. Este controlador tiene la función de mando del acelerador del motor, estando intercomunicado a su vez con el resto de equipos de control y con el sistema de adquisición de datos [2][4].

4.3.4. Instrumentación y control.

4.3.4.1. Temperaturas y presiones medias.

Para operar el motor de forma segura, y controlar y/o visualizar estabilidad de los distintos modos de funcionamiento, se midieron temperaturas y presiones medias en diferentes puntos del motor. Algunas de estas temperaturas fueron controladas con reguladores PID, previamente ajustados, y gobernados directamente por el sistema de adquisición y control de datos, denominado Samaruc.

Las temperaturas y presiones medias se midieron con termopares de tipo K y transductores piezorresistivos, respectivamente. En la Tabla 4.3 se especifica la ubicación de los puntos de medida [4].

Tabla 4.3. Medida y control de presiones y temperaturas en el motor.

Sistemas auxiliares	Medida	Ubicación	Control
Sistema de refrigeración	T refrigerante	Entrada motor Salida motor	Sí
Sistema de alimentación de combustible	T combustible	Entrada motor	Sí
Sistema de lubricación	T y p lubricante	Entrada motor	
Sistema de admisión	T y p aire	Salida compresor Salida <i>intercooler</i> Entrada cilindro	Sí
Sistema de escape	T y p gases	Salida cilindro Entrada turbina Salida turbina Tubo escape (tres ubicaciones *)	

* se puede consultar la ubicación exacta en [4][5]

4.3.4.2. Consumo de combustible.

La medición de la cantidad de combustible inyectado se realizó mediante un medidor gravimétrico AVL 733S. Se controla a través del controlador AVL 4210, a través del cuál se programa y calibra el medidor. Las especificaciones de este equipo se presentan en la Tabla 4.4 [6] y una vista del mismo en la Figura 4.10. Gracias a los sensores capacitivos del medidor gravimétrico se mide, de manera continua, el peso del recipiente que suministra el combustible. Éste se va rellenando periódicamente. El recipiente de llenado está suspendido de un muelle que convierte el peso de combustible en un desplazamiento de las placas de un sensor capacitivo, generándose una diferencia de potencial que se convierte a consumo de combustible según una curva de calibración [2][4].

Tabla 4.4. Especificaciones del medidor gravimétrico de combustible AVL 733S.

Rango de medida	0-75 kg/h
Capacidad máxima de suministro	900 g
Rango de temperatura ambiente	0-60 °C
Temperatura del combustible	-10-70 °C
Periodo de calentamiento	30 min
Peso	45 kg
Salida analógica	0-10 V



Figura 4.10. Vista del medidor gravimétrico de combustible AVL 733S.

En el caso de los ensayos en condiciones transitorias se utilizó un medidor volumétrico de combustible Pierburg PLU 116H, ver Figura 4.11, con una frecuencia de muestreo de 10 Hz. En este tipo de medidor, el caudal volumétrico de combustible es directamente proporcional a la velocidad de giro de unos engranajes cuyo movimiento es debido a la propia circulación del combustible a través de ellos. Las especificaciones técnicas se presentan en la Tabla 4.5.



Figura 4.11. Vista del medidor volumétrico de combustible Pierburg PLU 116H.

Tabla 4.5. Especificaciones del medidor de combustible Pierburg PLU 116H.

Rango de medida	0-60 l/h
Nivel de confianza	95%
Error máximo	1%
Temperatura del combustible	max. 40 °C
Rango de presión de entrada	0.1-0.3 bar
Rango de presión de salida	0.1-0.8 bar

4.3.4.3. Consumo de aire.

El consumo de aire del motor se midió con un caudalímetro de hilo caliente Siemens 5WK9 628 PBT-GF30, ver Figura 4.12. Dicho medidor consiste en un

filamento que atraviesa un conducto por el que pasa el caudal de aire de admisión a medir. Entre los extremos del filamento se establece una diferencia de potencial, circulando por tanto una corriente eléctrica por el filamento que lo mantiene a una temperatura determinada. Al pasar el aire junto al filamento, éste tiende a enfriarse, debiendo elevarse la corriente que lo atraviesa para obtener de nuevo la temperatura inicial. Esta intensidad de corriente es directamente proporcional al consumo de aire [2][4]. Una imagen del caudalímetro se muestra en la Figura 4.12.

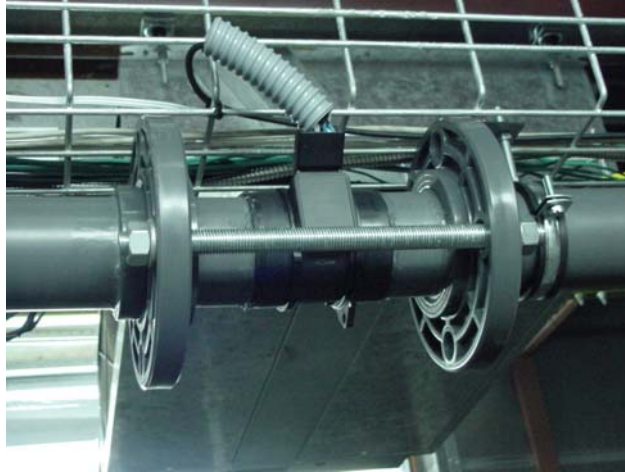


Figura 4.12. Vista del caudalímetro de hilo caliente Siemens 5WK9 628 PBT-GF30.

4.3.4.4. Control del EGR.

En los modos estacionarios se controló externamente la tasa de EGR, independientemente de la ECU del motor. Esto se consiguió mediante un equipo denominado *stepper motor* (ver Figura 4.13), cedido por la empresa constructora del motor, que una vez conectado a la válvula de EGR del motor permite al usuario variar la apertura de la misma.



Figura 4.13. Vista del *stepper motor*, para el control externo del EGR.

4.4. SISTEMAS DE ADQUISICIÓN Y CONTROL DE DATOS Y DIAGNÓSTICO TERMODINÁMICO.

4.4.1. Sistemas de adquisición y control de datos.

Se ha empleado un sistema de adquisición y control de datos, denominado Samaruc-PXI y elaborado en LabView por el Instituto CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia, para el almacenamiento de todos los parámetros de funcionamiento del motor (consumos, presiones, temperaturas, etc.) así como la

medida del opacímetro AVL 415 (ver apartado 4.5.2.1). Además, este programa es el encargado de gobernar los distintos reguladores PID para el control de las temperaturas del aire de admisión, combustible y refrigeración. Finalmente, el programa confecciona un listado exportable con todos los datos recogidos [4].

Por otra parte, el oscilógrafo Yokogawa OR1400, descrito más ampliamente en el apartado 4.4.2.4, se ha empleado para la captura de las señales de par, régimen y consumos instantáneos de aire y combustible durante las secuencias transitorias ensayadas.

4.4.2. Diagnóstico termodinámico.

4.4.2.1. Cadena de adquisición de datos.

Las señales necesarias para la realización del diagnóstico termodinámico han sido capturadas mediante una cadena de adquisición de datos (ver Figura 4.14), formada por un captador de presión instantánea en el cilindro (descrito en el apartado 4.4.2.2), un codificador angular (apartado 4.4.2.3), que genera las señales 1xV y nxV, y un oscilógrafo (apartado 4.4.2.4) que recibe las señales 1xV (señal de disparo) y nxV (señal de muestreo) para registrar la presión instantánea en el cilindro.

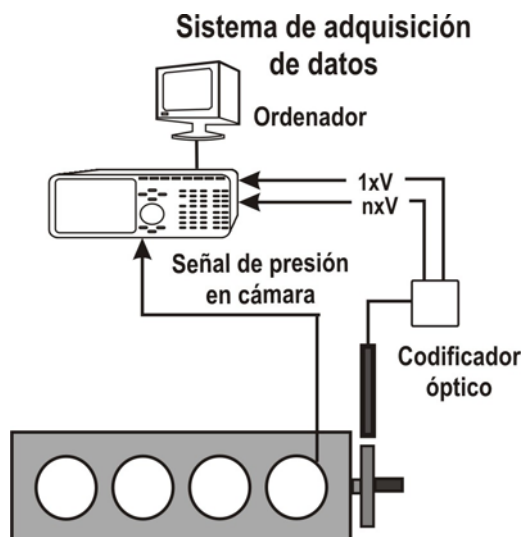


Figura 4.14. Esquema del sistema de adquisición de datos para el diagnóstico termodinámico.

4.4.2.2. Captador de presión.

La presión instantánea en el interior del cilindro fue tomada mediante un captador de presión piezoeléctrico Kistler Z17090sp149. La simple introducción de este captador en el interior del cilindro podría modificar las características de la combustión y alterar, por ejemplo, las emisiones contaminantes, por lo que se colocó en el interior de un adaptador con la misma forma y dimensiones que la bujía de precalentamiento [5]. El captador de presión se situó en el cilindro nº 1. La señal de salida de este captador fue tratada con un acondicionador de señal Kistler 5011A. Las especificaciones del captador se muestran en la Tabla 4.6 [7].

Tabla 4.6. Especificaciones del captador de presión Kistler Z17090sp149.

Rango	0-200 bar
Sensibilidad	-25 pC/bar (aproximadamente)
Frecuencia natural	90 kHz
Par de apriete	10 Nm
Capacidad eléctrica (con cable)	60 pF

4.4.2.3. Codificador angular.

El ángulo de giro del cigüeñal se usa en la cadena de adquisición (ver apartado 4.4.2.4) como señal de disparo para la adquisición de datos de presión en cámara. Este ángulo de giro se midió mediante un codificador angular de tipo óptico AVL 364, ver Figura 4.15, que proporciona dos señales:

- Una señal de muestreo, cuya frecuencia puede ser escogida por el usuario. En esta tesis se mantuvo constante, recogiendo una señal cada 0.5 grados de giro. Así, los datos recogidos están equiespaciados, y son angularmente independientes del régimen de giro [5].
- Una señal de disparo, conocida como 1 x vuelta, para iniciar la recogida de datos con la cadena de adquisición. Esta señal se referencia con el punto muerto superior del motor mediante ensayos previos.

Ambas señales son posteriormente tratadas en un acondicionador de señal. La Tabla 4.7 muestra las especificaciones del codificador angular [8].



Figura 4.15. Vista del codificador angular AVL 364, montado en el motor ensayado.

Tabla 4.7. Especificaciones del codificador angular AVL 364.

Rango	10-15000 rpm
Precisión	± 0.02 °CA (600-6000 rpm)
Temperatura de trabajo	0-60 °C
Resolución	0.5 °CA

4.4.2.4. Oscilógrafo.

Un oscilógrafo Yokogawa OR1400 se ha empleado para la captura de las señales de presión instantánea en cámara y ángulo de giro (ver apartado 4.4.2), necesarias para realización del diagnóstico de la combustión. La Figura 4.16 muestra una imagen de este equipo, y la Tabla 4.8 sus especificaciones más importantes.

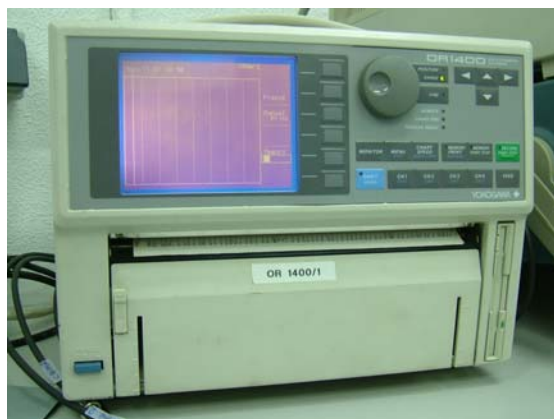


Figura 4.16. Imagen del oscilógrafo Yokogawa OR1400.

Tabla 4.8. Especificaciones técnicas de la cadena de adquisición de datos Yokogawa OR1400.

Número de canales	8
Máxima frecuencia de muestreo	100000 muestras/seg
Máxima entrada de voltaje	30 V AC ó 60 V DC
Impedancia de entrada	1 M Ω \pm 1%
Máxima memoria de adquisición	128000 muestras/canal
Entradas de disparo y reloj	Nivel TTL

4.4.2.5. Modelo de diagnóstico.

El diagnóstico de la combustión se realizó mediante el programa informático CALMEC, desarrollado conjuntamente por la Universidad Politécnica de Valencia y la Universidad de Castilla-La Mancha [9][10][11][12], que resolviendo las ecuaciones de estado del gas ideal y un balance energético en el interior del cilindro, permite calcular parámetros como la temperatura media instantánea del gas o el calor liberado y su derivada. Estos y otros parámetros caracterizan el proceso de combustión [4]. Los datos de entrada al programa son los siguientes:

- Presión instantánea en el cilindro, siendo éste el parámetro más importante y que más afecta a los resultados [9].
- Condiciones de funcionamiento del motor (presión de admisión, temperaturas medias, par efectivo, régimen de giro, etc.)
- Datos geométricos del motor.
- Propiedades del combustible (poder calorífico, dosado estequiométrico, etc.).

4.5. MEDIDA DE EMISIONES CONTAMINANTES.

4.5.1. Medida de masa total de partículas.

4.5.1.1. Minitúnel de dilución.

Par la determinación de la masa total de partículas se ha cumplido la normativa vigente de homologación de vehículos ligeros y motores pesados [13]. Para la recogida de partículas se ha utilizado un minitúnel de dilución Microtrol Nova Mess Technik, el cual permite regular el grado de dilución y monitorizar la temperatura de los gases diluidos al pasar por los portafiltros. Esta temperatura no debe exceder de 52 °C, límite máximo permitido por dicha normativa.

Un esquema de las distintas partes que conforman el minitúnel se presenta en la Figura 4.17, y una imagen del mismo en la Figura 4.18.

1	Filtro de aire
2	Filtro
3	Válvula
4	Bomba de presión
5	Caudalímetro
6	Filtro
7	Intercambiador de calor
8	Válvula agua refrigeración
9	Sensor de temperatura
10	Minitúnel aislado
11	Válvula de bola
12	Porta-filtros partículas (Ø70mm)
13	Tubo de transferencia
14	Sonda de muestreo
16	Bomba de succión

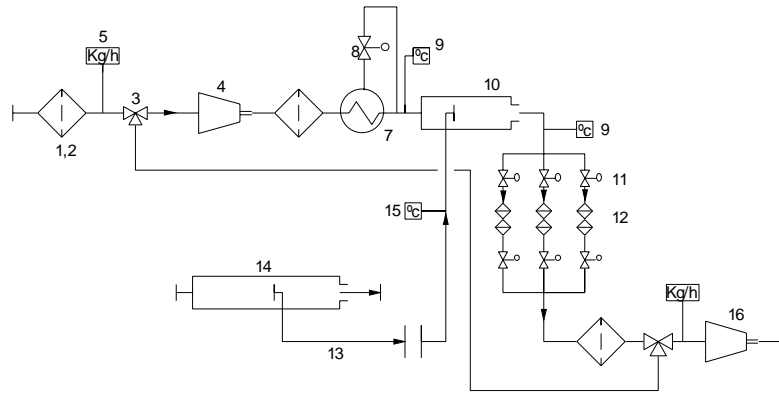


Figura 4.17. Esquema del minitúnel de dilución Microtrol Nova Mess Technik.



Figura 4.18. Imagen del minitúnel de dilución empleado

Una porción de los gases de escape se conduce hacia una columna donde circula aire. En esta columna, llamada también túnel, ambas corrientes se mezclan para simular la dilución de los gases de escape en la atmósfera, y las partículas son posteriormente recogidas en los filtros (ver apartado 4.5.1.2), que son pesados antes y después de cada ensayo (apartado 4.5.1.3) para determinar la masa total de partículas. El gasto total que pasa por los portafiltros (suma de ambas corrientes) y el grado de dilución, definido según las ecuaciones (4.1) ó (4.2), son seleccionados por el usuario. Información más detallada sobre este minitúnel puede encontrarse en [4][14].

El minitúnel cuenta con un analizador de CO₂ incorporado, que mide la diferencia de concentración de CO₂ entre el gas de escape diluido y el aire de dilución, y que puede ser utilizado para determinar el grado de dilución, según la ecuación (4.2). Esta ecuación, para grados de dilución elevados, proporciona resultados más fiables que los obtenidos mediante la ecuación (4.1), tal y como se discute en [4].

$$GD = \frac{\dot{m}_{sam}}{\dot{m}_{sam} - \dot{m}_{dil}} \quad (4.1)$$

$$GD = \frac{[CO_2]_e - [CO_2]_{dil}}{[CO_2]_{sam} - [CO_2]_{dil}} \quad (4.2)$$

donde:

GD : Grado de dilución.

\dot{m}_{sam} : Caudal másico de gas de escape diluido.

\dot{m}_{dil} : Caudal másico de aire de dilución.

$[CO_2]_e$: Concentración de CO_2 en el gas de escape sin diluir.

$[CO_2]_{dil}$: Concentración de CO_2 del aire de dilución.

$[CO_2]_{sam}$: Concentración de CO_2 del gas de escape diluido.

La concentración de CO_2 en el gas de escape sin diluir, $[CO_2]_e$, se midió con el analizador de infrarrojos MIR 2M presentado en el apartado 4.5.4.

4.5.1.2. Filtros.

La mayor parte de los ensayos presentados en este trabajo se han realizado con filtros PallFlex T60A20, de fibra de vidrio y recubiertos con teflón, seleccionados previamente tal y como se describe en [14]. Sin embargo, la temperatura máxima para evitar su degradación está muy limitada, ver Tabla 4.9, por lo que los ensayos en la balanza de termogravimetría (ver apartado 4.6.1) para determinar la VOF de las partículas se realizaron con filtros Whatman GF/F, empleados por otros autores con el mismo objetivo [15]. Las principales características de estos dos tipos de filtros se presentan en la Tabla 4.9 [16][17].

Tabla 4.9. Especificaciones de los filtros de recogida de partículas.

	PallFlex T60A20	Whatman GF/F
Material	Fibra de vidrio, recubrimiento de teflón	Fibra de vidrio, sin recubrimiento de teflón
Diámetro	70 mm	70 mm
Capacidad de retención	96.4%	98%
Temperatura máxima de operación	315 °C	550 °C
Espesor típico	203 μg	420 μg
Peso aproximado	3.4 mg/cm ²	7.5 mg/cm ²

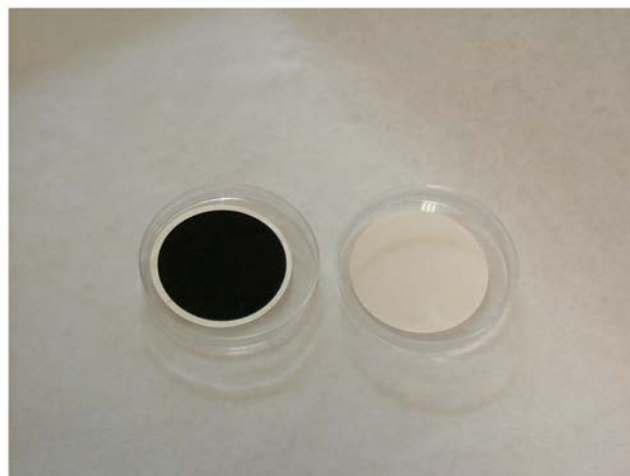


Figura 4.19. Vista de los filtros PallFlex T60A20, antes y después de la recolección de masa de partículas.

4.5.1.3. Balanza de precisión.

Los filtros empleados para la recogida de masa de partículas, una vez acondicionados en la cámara climática (ver apartado 4.5.1.4), son pesados antes y después de cada ensayo con una balanza de precisión Sartorius M5P, con una resolución de 10 µg y una desviación típica de 20 µg. La masa total de partículas en el filtro se calcula por diferencia de estas dos pesadas. Información detallada sobre este equipo puede consultarse en [18].

Tabla 4.10. Especificaciones de la balanza de precisión Sartorius M5P.

Límite máximo de pesada	1 g
Repetitividad	0.002 mg
Temperatura ambiente	15-30 °C
Resolución	0.001 mg
Peso	5.2 kg

4.5.1.4. Cámara climática.

El acondicionamiento de los filtros se ha realizado en una cámara climática Dycometal CCM-0/81 tipo Minitest (ver Figura 4.20), la cual permite seleccionar las condiciones de temperatura y humedad relativa en su interior. Sus principales características se presentan en la Tabla 4.11 [19].

Tabla 4.11. Especificaciones de la cámara climática Dycometal CCM-0/81 Minitest.

Rango de temperatura	0-150 °C
Rango de humedad	15-98 % (humedad relativa)
Volumen	81 litros
Dimensiones	1000 x 1000 x 1060 mm
Homogeneidad de la temperatura	± 1 °C
Homogeneidad de la humedad	± 2 %



Figura 4.20. Vista de la cámara climática Dycometal CCM-0/81 Minitest.

4.5.2. Medida de opacidad.

4.5.2.1. Opacímetro de mancha.

Para medir la opacidad de los gases de escape se utilizó un opacímetro AVL 415 de flujo parcial (ver Figura 4.21), no continuo, habitualmente conocido como opacímetro de mancha.



Figura 4.21. Vista del opacímetro de mancha AVL 415.

Este opacímetro está controlado por el sistema de adquisición de datos, que permite recibir y almacenar las medidas realizadas, así como seleccionar el volumen de muestreo (menores valores de opacidad requieren mayores volúmenes) y el número de muestras por medida. El muestreo se realiza mediante una sonda conectada al tubo de escape del motor, y el gas es conducido a través de un trozo de papel de filtro limpio. El opacímetro determina el oscurecimiento del filtro debido al hollín del gas de escape con ayuda de un reflectómetro, de forma que una reflectividad baja proporciona una opacidad alta, y al contrario. Para mayor información sobre el funcionamiento de este opacímetro se recomienda la lectura de [2][20].

La medida de concentración de hollín se realiza inicialmente en unidades FSN (*Filter Smoke Number*), similares a las unidades Bosch, con un rango de medida de 0 a 10. La conversión de unidades FSN a concentración másica de hollín (C , en mg/m^3) para este equipo se muestra en la ecuación (4.3) [21]. Las principales especificaciones del equipo se detallan en la Tabla 4.12.

$$C = \frac{1}{0.405} 4.95 FSN \exp(0.38 FSN) \quad \text{para } FSN \leq 8 \quad (4.3)$$

Tabla 4.12. Especificaciones técnicas del opacímetro de continuo AVL 439.

Rango de medida	0-10 FSN
Resolución	0.01 FSN
Reproducibilidad	0.05 FSN
Temperatura de funcionamiento	5-55 °C
Temperatura máxima del gas de escape	600 °C
Peso	20 kg aprox.
Dimensiones	440 x 355 x 700 mm

4.5.2.2. Opacímetro de dispersión de luz.

La opacidad de los gases fue también medida con un opacímetro AVL 439 de flujo parcial y continuo. Aunque este opacímetro fue empleado junto al anterior para la medida de opacidad en condiciones estacionarias, su principal aplicación en este trabajo fue la medición de opacidad en transitorios, donde el opacímetro AVL 415 no puede ser utilizado. La Tabla 4.13 presenta las principales especificaciones del opacímetro AVL 439, y la Figura 4.22 presenta una vista del mismo.

Tabla 4.13. Especificaciones del opacímetro AVL 439.

Rango de medida	0-100%
Resolución	0.1%
Tiempo de respuesta	0.1 s
Velocidad máxima de muestreo	50 Hz
Temperatura máxima del gas de escape	600 °C
Rango de temperatura ambiente	5-50 °C
Dimensiones	650 x 420 x 450 mm
Peso	47 kg



Figura 4.22. Vista del opacímetro AVL 439.

El opacímetro toma, en continuo, una pequeña porción del gas de escape y la conduce hacia una cámara. Allí atraviesa un haz luminoso, provocando que parte de la luz sea adsorbida y/o dispersada por el hollín (humo negro), hidrocarburos (humo azul) y vapor de agua (humo blanco) presentes en el flujo, de manera que sólo una parte de la luz se transmite y alcanza el fotodetector. A la suma de la luz adsorbida y dispersada se la conoce como extinción de luz, siendo la medida de opacidad proporcionada por este equipo, N , proporcional a la extinción de luz. Para mayor información sobre el funcionamiento de este opacímetro, puede consultarse [5][22][23].

4.5.3. Medida de distribuciones de partículas – SMPS.

Para la medida de distribuciones de tamaño de partículas se ha utilizado un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) modelo TSI 3936L10, cuyas principales características se recogen en la Tabla 4.14 [4][24][25]. La diferencia entre éste y otros modelos de SMPS radica en el tipo de analizador de movilidad diferencial (DMA) y contador de partículas por condensación (CPC) incorporados. Las características del CPC, del clasificador electrostático y del neutralizador se muestran, respectivamente, en la Tabla 4.15, Tabla 4.16 y Tabla 4.17. En la Figura 4.23 se presenta una vista completa del SMPS descrito.

Tabla 4.14. Características del modelo SMPS 3936L10.

Rango de tamaño de partículas (μm)	0.01-1
Concentración de partículas ($\#/\text{cm}^3$)	$1-10^7$
Tiempo de medida (s)	60-600
Resolución (canales de medida totales)	Hasta 162
Canales por década	4, 8, 16, 32 ó 64 (seleccionables)
Analizador de movilidad diferencial (DMA)	3081 Long DMA
Contador de partículas por condensación (CPC)	CPC 3010-S

Tabla 4.15. Características del contador de núcleos por condensación CPC 3010-S.

Rango de tamaño de partícula	Mínimo detectable: 50% de las partículas de 10 nm. Máximo detectable: Hasta 3µm.
Concentración de partículas (#/cm ³)	1 - 10 ⁷
Tiempo de respuesta	< 5 seg
Caudal de aerosol (l/min)	1.0
Caudal de purga (l/min)	1.0
Líquido de condensado	N – butyl alcohol
Dimensiones (longitud – anchura – altura) (cm)	19 – 22 – 19
Peso (kg)	5.5
Condiciones ambientales de operación	Temperatura: 5 – 40 °C Humedad relativa: 0 – 90%

Tabla 4.16. Características del clasificador electrostático 3080L.

Tipo de partícula	Sólidos y líquidos no volátiles
Máxima concentración de entrada (#/cm ³)	10 ⁸ partículas /cm ³ para 10 nm.
Voltaje (V)	10 – 10.000
Caudal de aerosol (l/min)	0.2 – 2
Caudal de aire (l/min)	2 – 20
Bypass	Ninguno
Dimensiones (longitud – anchura – altura) (cm)	45.7 – 41.4 – 64.3
Peso (kg)	23.2
Entrada / salida aerosol poli – monodisperso	¼ pulgada
Entrada / salida aire limpio	¾ pulgadas
DMA incluido	Long (modelo 3081)
Dimensiones DMA	Altura: 61 cm. Diámetro exterior: 7.6 cm. Peso: 5.4 kg.

Tabla 4.17. Características del neutralizador 3077 (cargador bipolar).

Tipo de fuente	Kr – 85 (fuente gaseosa encapsulada)
Actividad	2 mCi (7.4*10 ⁷ Bq)
Periodo de semidesintegración	10.4 años
Tipo de desintegración	β ⁻
β Emax (MeV)	0.67
γ (MeV)	0.514 (0.41%)

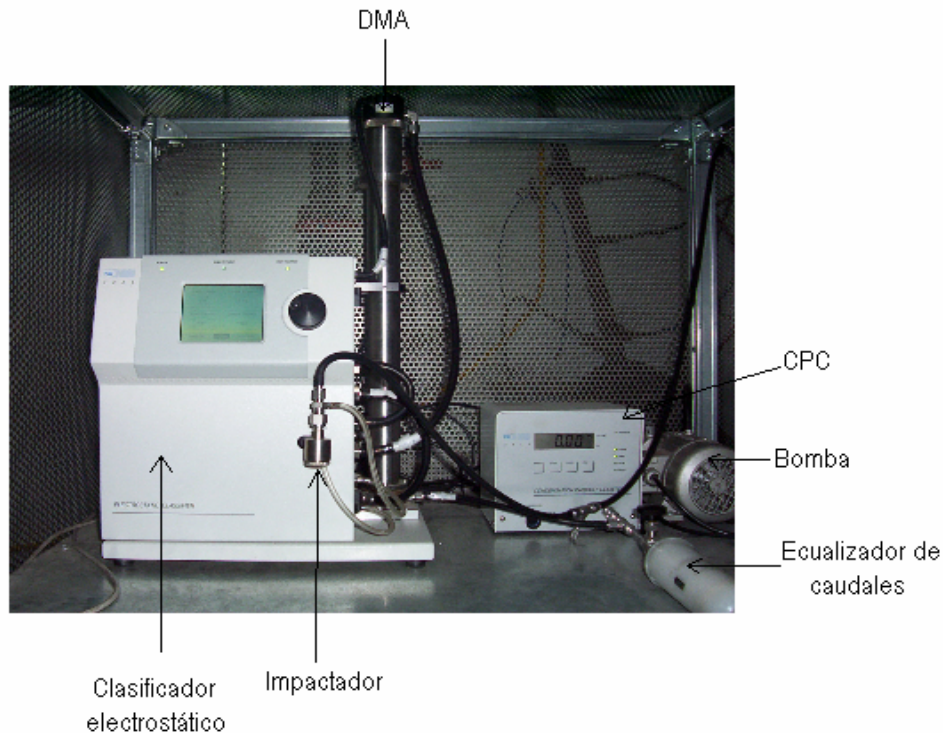


Figura 4.23. Vista del SMPS modelo TSI 3936L10.

Un sistema SMPS mide la distribución de tamaño de partículas aprovechando la movilidad eléctrica de las partículas [4][5][24][25]. De forma resumida, su funcionamiento consiste en eliminar las partículas de tamaño excesivo en el aerosol que se desea medir con un impactador inercial situado en la entrada del equipo. El aerosol es seguidamente conducido hacia el neutralizador, que proporciona a las partículas una distribución de carga conocida. A continuación, el aerosol atraviesa el DMA, donde las partículas son clasificadas según la capacidad que tienen para atravesar un campo eléctrico de potencial conocido y variable. Finalmente, las partículas son contadas por métodos ópticos en el CPC.

Dado que el clasificador electrostático tiene un límite de temperatura máxima, y que la máxima concentración de partículas en el CPC está también limitada, es necesario diluir el escape del motor previamente a la realización de la medida con el SMPS. Esta dilución previa se ha realizado mediante el minitúnel, descrito en el apartado 4.5.1.1, tomando la muestra para el SMPS aguas arriba del filtro de recogida de masa de partículas en el minitúnel. La Figura 4.24 muestra un esquema de la instalación escape-minitúnel-SMPS, mientras que la Figura 4.25 muestra una imagen de la toma de muestra del SMPS acoplada a uno de los portafiltros del minitúnel.

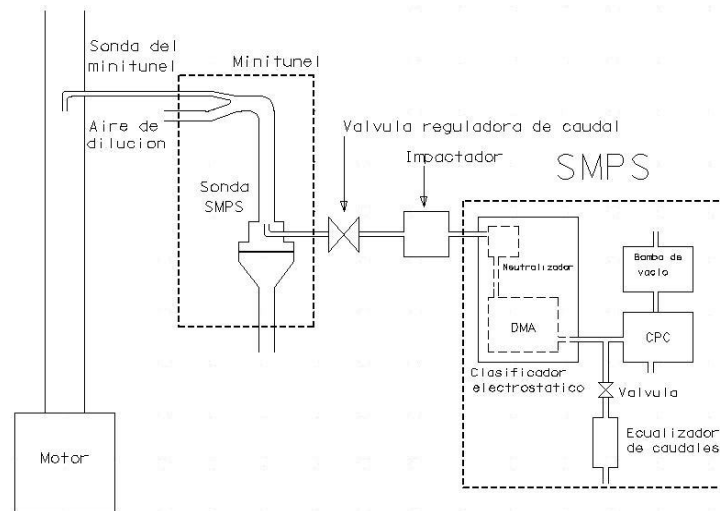


Figura 4.24. Esquema de la instalación entre el tubo de escape, minitúnel y SMPS.

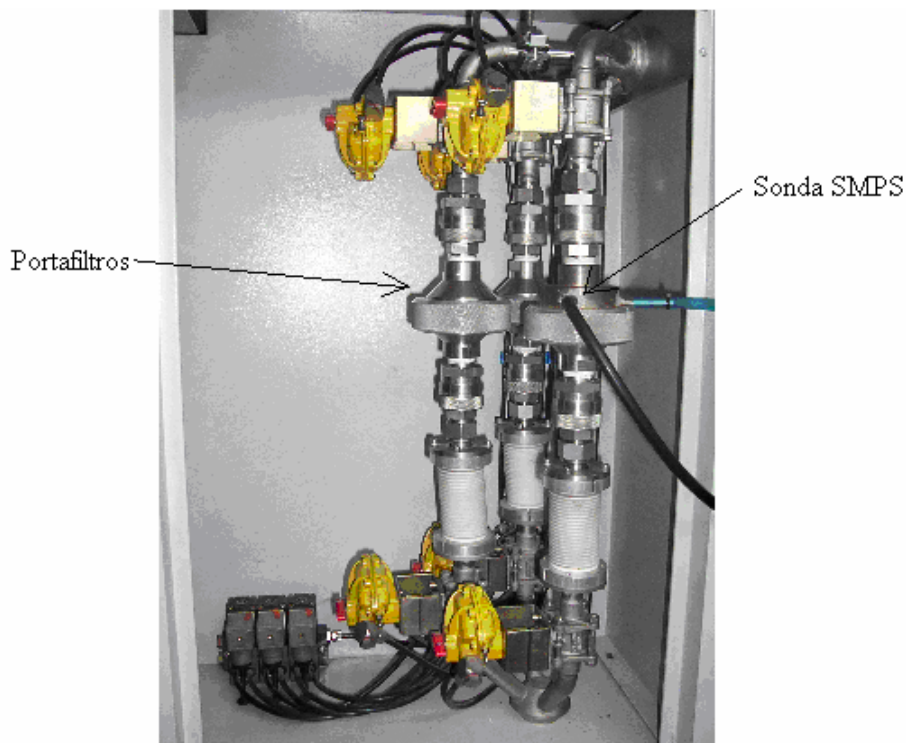


Figura 4.25. Imagen de la sonda de muestra del SMPS conectada a un portafiltros del minitúnel.

Para una mayor información sobre esta instalación, así como del SMPS y otros sistemas de medida de distribuciones de tamaño de partículas, se recomienda la lectura de [4] y [5].

4.5.4. Equipos de emisiones gaseosas.

Se trata de un analizador de emisiones gaseosas de la marca Environment, provisto de un FID (modelo Graphite 52 M, ver especificaciones en Tabla 4.18) para la medida de hidrocarburos totales (THC) en el escape, un detector de quimioluminiscencia para la medida de óxidos de nitrógeno (modelo Topaze 300, ver especificaciones en Tabla 4.19), y un analizador de infrarrojo no dispersivo (modelo MIR2M, ver especificaciones en Tabla 4.20) para el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂). Una imagen completa del equipo se muestra en la Figura 4.26.



Figura 4.26. Vista del armario de control (izqda.) y de los sistemas de acondicionamiento de muestra (dcha.) del equipo Environment para la medida de emisiones gaseosas.

Tabla 4.18. Especificaciones técnicas del FID Graphite 52M.

Rangos de medida	0-10, 0-100, 0-1000, 0-10000 ppm
Mínimo detectable	0.05 ppm (en el rango 0-10 ppm)
Repetibilidad	1%
Flujo de muestra	120 l/h
Temperatura del FID	191 °C
Rango de temperatura de trabajo	5-45 °C

Tabla 4.19. Especificaciones técnicas del detector de quimioluminiscencia para NO_x Topaze 3000.

Rangos de medida	0-10, 0-100, 0-1000, 0-10000 ppm
Precisión	1%
Flujo de muestra	60-80 l/h
Periodo de calentamiento	1 h
Rango de temperatura de trabajo	0-35 °C

Tabla 4.20. Especificaciones técnicas del detector de infrarrojos MIR2M.

Precisión	1%
Ruido	< 1% del fondo de escala
Flujo de muestra	12-300 l/h (dependiendo del tipo de bomba)
Salida analógica	0-1 V; 0-20 ó 4-20 mA
Rango de temperatura de trabajo	5-40 °C

4.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LAS PARTÍCULAS.

4.6.1. Determinación de la fracción volátil de las partículas – balanza de termogravimetría.

Mediante una balanza de termogravimetría de TA Instruments, modelo Q500 (ver Figura 4.27) se ha determinado la fracción volátil de las partículas mediante un análisis térmico de las mismas. Las especificaciones más importantes de esta balanza se muestran en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Especificaciones técnicas de la balanza de termogravimetría TA Instruments Q500.

Rango de temperatura	(Temperatura ambiente + 5 °C)-1000 °C
Pesada máxima	1000 mg
Precisión del peso	0.1 %
Resolución peso	0.1 µg
Velocidad de calentamiento	0.1-50 °C/min



Figura 4.27. Vista de la balanza de termogravimetría TA Instruments Q500.

4.6.2. Caracterización morfológica de partículas.

4.6.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Como herramienta experimental para obtener microfotografías de los filtros del minitúnel, las cuales alimentan el programa de tratamiento de imágenes que se expone en apartado 4.6.2.2, se utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips modelo XL30, con una resolución máxima de 50 nm. El principio de funcionamiento de este equipo, así como los diferentes elementos que lo componen, se detallan en Gómez [4]. Puesto que la muestra de partículas procedente de los filtros del minitúnel no es conductora, debe someterse previamente a un baño de oro en un equipo metalizador marca Sputtering Coater K550. También este proceso puede ser consultado con mayor detalle en [4].

4.6.2.2. Programa de tratamiento de imágenes.

Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (apartado 4.6.2.1) se pasan por un programa de tratamiento de imágenes, implementado en Matlab, para la determinación de las distribuciones de tamaños de partículas. Información detallada del mismo se puede consultar en varias fuentes [4][14][26].

4.7. PROGRAMA DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO – SPSS.

Por medio de un programa de análisis estadístico comercial, el SPSS (*Statistic Program for Social Sciences*), se han podido analizar los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo y establecer dependencias entre estos y el grado de carga, proporción de biodiesel y procedencia del mismo. Varias fuentes presentan una explicación detallada del programa [27][28].

4.8. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 4.

- [1] Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.*

- [2] Cárdenas M.D., 2003. Instalación en banco, puesta a punto y ensayos previos de un motor policilíndrico de inyección directa. *Proyecto Fin de Carrera nº 03-10-115651, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [3] Schenck, 1997. Technical documentation: asynchronous machine as complete test stand.
- [4] Gómez M.A., 2006. Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [5] Martos F.J., 2006. Caracterización morfológica de las partículas diesel. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [6] AVL, 1997. Operating manual AVL 733S Dynamic Fuel Meter.
- [7] Kistler, 1998. Operating instruction: charge amplifier and pressure sensor.
- [8] AVL, 1998. Operating manual AVL 364 angle encoder. *AVL LIST GMBH, Graz*
- [9] Lapuerta M., Armas O., Hernández J.J., 1999. Diagnostic of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas. *Applied Thermal Engineering* **19**, 513-529.
- [10] Lapuerta M., Armas O., Bermúdez V., 2000. Sensitivity of Diesel engine thermodynamic cycle calculation to measurement errors and estimated parameters. *Applied Thermal Engineering* **20**, 843-861.
- [11] Lapuerta M., Armas O., Molina S., 2003. Study of the compression cycle of a reciprocating engine through the polytropic coefficient. *Applied Thermal Engineering* **23**, 313-323.
- [12] Armas O.; Rodríguez J., Payri F., Martín J., Agudelo J.R., 2005. Effect of the trapped mass and its composition on the heat transfer in the compression cycle of a reciprocating engine. *Applied Thermal Engineering* **25**, 2842-2853.
- [13] Parlamento Europeo, 1995. Emission Standards: Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros sobre las medidas que deben adoptarse contra la emisión de gases y partículas contaminantes procedentes de los motores de combustión interna que se instalen en las máquinas móviles no de carretera. *Official Journal of the European Communities* C328/1.
- [14] Ballesteros R., 2002. Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha.*
- [15] Abbass M.K., Shen Y., Abdelhaleem S.M., Andrews G.E., William P.T., 1991. Comparison of methods for the determination of the sof of diesel particulates and development of a rapid TGA method for the estimation of the unburnt fuel and lubricating oil fractions. *Institute of Mechanical Engineers Paper C-464-045*, 109-114.
- [16] PallFlex® Filters, www.pall.com
- [17] Whatman Filters, www.whatman.com
- [18] Sartorius, 2000. Sartorius M5P, M5P-000V001: Electronic Microbalances Installation and Operating Instructions. *Sartorius 98648-003-05.*
- [19] Dycometal S.L, 1992. Manual de instrucciones de las cámaras climáticas tipo minitest, serie CCM. www.dycometal.com
- [20] AVL, 2001. Smoke Measurement: AVL 415 Instruction Manual. *AVL LIST GMBH.*
- [21] Christian V.R., Knopf F., Jaschek A., Schindler W., 1993. Eine neue Meßmethodik der Bosch-Zahl mit erhöhter Empfindlichkeit. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* **54**, 16-22.

- [22]Lapuerta M., Martos F.J., Cárdenas M.D., 2005. Determination of light extinction efficiency of diesel soot from smoke opacity measurements. *Measurement Science and Technology* **16**, 2048-2055.
- [23]AVL, 2003. Operating manual AVL 439 opacimeter. *AVL LIST GMBH, Graz*
- [24]Keady P., 1995. Scanning Mobility Particles Sizer. *TSI Incorporated*.
- [25]TSI, 1999. SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer: Instruction Manual. *P/N 1933796*.
- [26]Lapuerta M., Armas O., Gómez A., 2003. Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Science and Technology* **37**, 1-13.
- [27]Pérez C., 2005. Métodos estadísticos avanzados con SPSS. *Thomson D.L*.
- [28]Visauta B., 2004. Análisis estadístico con SPSS para Windows. Volúmenes I y II. *Mc Graw-Hill*.

5. DISEÑO EXPERIMENTAL.	196
5.1. SELECCIÓN DE LOS MODOS DE FUNCIONAMIENTO EN RÉGIMEN ESTACIONARIO.....	196
5.1.1. Características del ciclo transitorio de homologación para vehículos ligeros.....	196
5.1.2. Determinación de las condiciones operativas equivalentes.	196
5.1.3. Selección de los modos de ensayo.	198
5.2. SELECCIÓN DE LOS MODOS DE FUNCIONAMIENTO EN RÉGIMEN TRANSITORIO.....	199
5.3. SELECCIÓN DE LOS COMBUSTIBLES ENSAYADOS.	201
5.4. RUTINA DE ENSAYOS.....	203
5.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 5.....	204

5. DISEÑO EXPERIMENTAL.

5.1. SELECCIÓN DE LOS MODOS DE FUNCIONAMIENTO EN RÉGIMEN ESTACIONARIO.

5.1.1. Características del ciclo transitorio de homologación para vehículos ligeros.

Para realizar la selección de los modos de funcionamiento estacionarios se ha partido del ciclo europeo ECE-EUDC, compuesto por cuatro ciclos que simulan la circulación en condiciones urbanas más un ciclo extraurbano (ver Figura 5.1). Sus características más importantes se muestran en la Tabla 5.1. Este ciclo es el empleado en Europa para la homologación de las emisiones de vehículos ligeros, como el que equipa el motor ensayado, a raíz de la Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo 2001/C 240 E/01 [1], por la que se modificó la Directiva 70/220/CEE del Consejo.

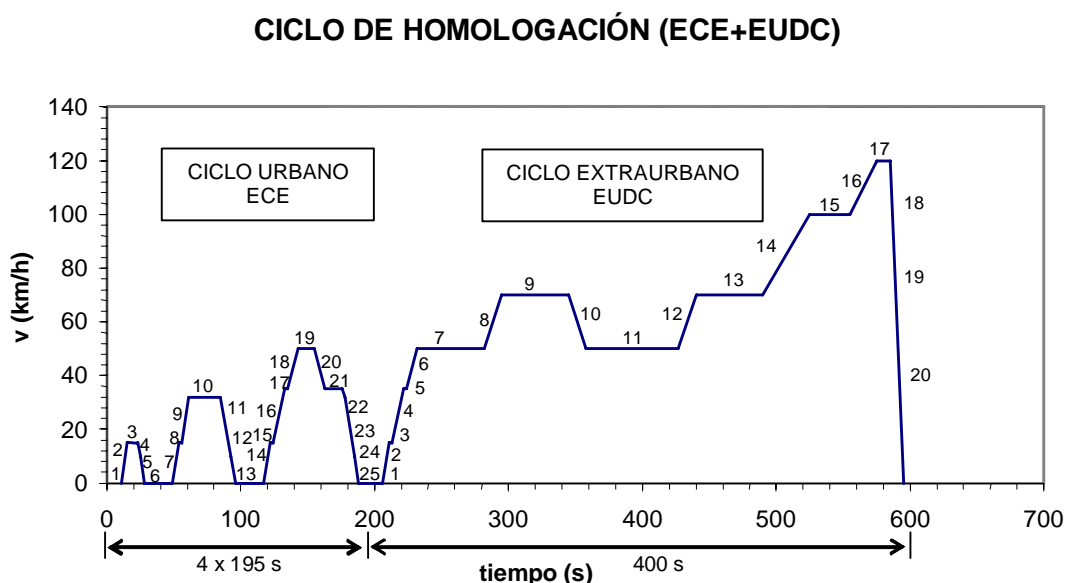


Figura 5.1. Ciclo de homologación europeo ECE-EUDC. Figura recogida de [2].

Tabla 5.1. Características del ciclo ECE-EUDC. Datos recogidos de [2].

Condiciones de operación	Ciclo urbano (ECE)	Ciclo extraurbano (EUDC)
Velocidad media	18.7 km/h (con ralenti)	62.6 km/h
Velocidad máxima	50 km/h	120 km/h
Tiempo efectivo de marcha	4*195 s = 780 s	400 s
Distancia teórica de recorrido	4*1.013 km = 4.052 km	6.955 km
Aceleración máxima	1.04 m/s ²	0.83 m/s ²
Deceleración máxima	0.93 m/s ²	1.39 m/s ²

Como se observa en la Figura 5.1, el ciclo urbano está formado por 25 secuencias y el extraurbano por 20, todas ellas definidas por una velocidad inicial y final, una marcha y un tiempo de rodaje, características que pueden ser consultadas en detalle en [1].

5.1.2. Determinación de las condiciones operativas equivalentes.

Debido a que el banco de ensayos disponible no puede reproducir las condiciones transitorias propias del ciclo descrito anteriormente (apartado 5.1.1), y a que algunos de los equipos de medida empleados no realizan mediciones instantáneas (por ejemplo, el opacímetro de mancha o el SMPS, descritos ambos en el capítulo 4 de

esta tesis), es necesario utilizar un procedimiento para traducir las secuencias propias del ciclo transitorio de homologación a condiciones estacionarias de motor, definidas cada una de ellas por un par efectivo y un régimen de giro del motor. En dicho procedimiento no se han tenido en cuenta las secuencias de cambio de marcha ni las de deceleración del vehículo.

La determinación del par efectivo del motor en cada una de las secuencias consideradas se realiza a partir de las fuerzas a las que el vehículo que lleva equipado el motor ensayado (Nissan Almera Tino) se ve sometido durante su movimiento [3]. El balance de fuerzas que se plantea en la ecuación (5.1) indica que la fuerza con la que el vehículo se desplaza F_{desp} (fuerza proporcional al par efectivo del motor) debe ser igual al sumatorio de las fuerzas que se oponen a su movimiento (fuerza de rozamiento F_{roz} , fuerza aerodinámica F_a y fuerza de ascensión F_g) más la fuerza de inercia F_i (proporcional a la aceleración del vehículo).

$$F_{desp} = F_{roz} + F_a + F_g + F_i \quad (5.1)$$

Una explicación más detallada de cada una de estas fuerzas y de sus ecuaciones de cálculo puede consultarse en Gómez [2]. La resolución de esta ecuación con los datos reales del vehículo antes mencionado y en cada una de las secuencias consideradas proporciona el valor de par efectivo en el motor.

Por su parte, la determinación del régimen de giro se realiza fácilmente conociendo la relación de transmisión en cada marcha, la velocidad media del vehículo en cada secuencia y el radio de las ruedas (puede consultarse nuevamente [2] para ampliar información). De este modo se obtienen los 17 modos de funcionamiento, además del modo de ralentí, definidos en la Tabla 5.2.

Los modos estacionarios de la Tabla 5.2 se han representado gráficamente en un diagrama par-régimen en la Figura 5.2. Se observa que todos ellos se encuentran en la zona de baja-media carga del motor, alejados de la curva de plena carga, coherente con las bajas velocidades que caracterizan al ciclo de homologación. Es en esta zona de baja-media carga, con altas tasas de EGR, donde la emisión específica de partículas es más alta.

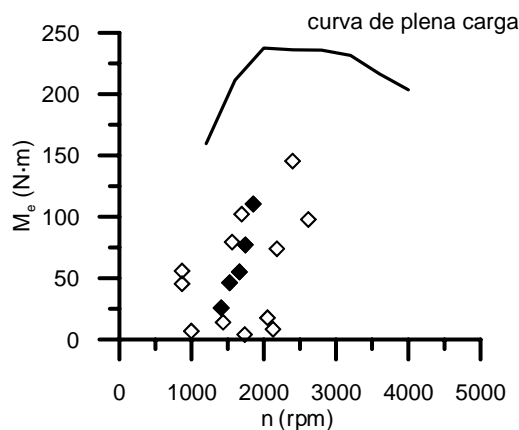


Figura 5.2. Modos de funcionamiento estacionarios y curva de plena carga del motor.

Tabla 5.2. Modos de funcionamiento estacionarios correspondientes a las secuencias del ciclo transitorio de homologación. Datos recogidos en [2].

Modo funcionamiento	Nº secuencia	<i>n</i> (rpm)	<i>Me</i> (Nm)	<i>Ne</i> (kW)	<i>pme</i> (bar)	Marcha	Δt_i (s)
A	U1 – U6 – U13 – U25	ralentí	0	0	0		280
B'	U2 – E2	867	56	5.07	3.21	1	16
D	U3	1734	4	0.72	0.23	1	32
B	U7 – U14	867	45	4.12	2.61	1	45
G''	U9	1561	79	12.99	4.57	2	20
E	U10	2126	8	1.85	0.48	2	96
G	U16 – E4	1661	55	9.58	3.17	2	45
G'	U18 – E6	1743	77	14.09	4.44	3	40
E'	U19	2051	18	3.80	1.02	3	48
C	U21	1436	14	2.11	0.81	3	52
B''	E3	997	7	0.72	0.40	2	2
C'	E7 – E11	1410	26	3.80	1.48	4	71
H'	E8 – E12	1692	102	18.11	5.88	4	26
F	E9 – E13	1526	46	7.40	2.66	5	100
H	E14	1853	110	21.44	6.36	5	35
I	E15	2180	74	16.88	4.25	5	30
J'	E16	2398	145	36.53	8.37	5	20
J	E17	2616	98	26.79	5.63	5	10
TOTAL							968

5.1.3. Selección de los modos de ensayo.

Los modos seleccionados por el procedimiento anterior resultan excesivos en el plan de ensayos de esta tesis, diseñado para estudiar el efecto que la utilización de biodiesel, en distintas proporciones y con distintos orígenes, tiene sobre el funcionamiento del motor.

El procedimiento seguido para la reducción de modos, desarrollado conjuntamente con la empresa fabricante del motor, ha consistido en la eliminación progresiva de aquellos modos que emiten menor masa de partículas, calculada ésta mediante la ecuación (5.2):

$$m_{PM,i} = \dot{m}_{PM,i} \cdot \Delta t_i \quad (5.2)$$

donde:

$\dot{m}_{PM,i}$: gasto másico de partículas en el i-ésimo modo estacionario.

Δt_i : duración de la secuencia transitoria equivalente al i-ésimo modo estacionario.

Así, se elimina en primer lugar el modo de menor masa de partículas emitida, y el tiempo correspondiente al mismo se reparte entre los restantes (de manera inversamente proporcional a la distancia, en el diagrama par-régimen, entre el modo eliminado y cada uno de los restantes). Repitiendo sucesivamente este procedimiento, los modos estacionarios seleccionados finalmente fueron cinco, y sus características principales se muestran en la Tabla 5.3. Estos modos se representan en con fondo oscuro en la Figura 5.2. Como se observa, todos ellos estuvieron caracterizados no sólo por unos determinados valores régimen de giro y par efectivo, sino también por un valor

de tasa de EGR. Es importante que estos valores de consigna sean mantenidos independientemente del combustible empleado para poder aislar el efecto de éste sobre las emisiones y prestaciones del motor.

Tabla 5.3. Modos estacionarios seleccionados para los ensayos de esta tesis.

Modo funcionamiento	n (rpm)	M_e (Nm)	pme (bar)	EGR (%)
C'	1410	26	1.48	38
F	1526	46	2.66	32
G	1661	55	3.17	28
G'	1743	77	4.44	20
H	1853	110	6.36	11

5.2. SELECCIÓN DE LOS MODOS DE FUNCIONAMIENTO EN RÉGIMEN TRANSITORIO.

Para complementar el estudio en régimen estacionario, se ha seleccionado una serie de secuencias transitorias discretas con el fin de evaluar el comportamiento del motor y de los distintos combustibles durante cambios instantáneos de las condiciones de operación del motor. Tal y como se ha explicado en el apartado 5.1.2, el freno dinamométrico empleado no permite, en su configuración actual, la reproducción de las secuencias transitorias propias del ciclo de homologación (Figura 5.1), donde el régimen de giro y el par efectivo cambian simultáneamente. Por ello los transitorios seleccionados consistieron en cambios de régimen de giro, manteniendo constante el par efectivo, o cambios en el par efectivo con régimen de giro constante. Esta selección permite analizar de forma independiente los efectos debidos a la variable modificada, si bien hay que tener en cuenta que en los transitorios que habitualmente ocurren en los vehículos el régimen y el par varían de forma conjunta.

Varias consideraciones fueron tenidas en cuenta en el proceso de selección de las secuencias transitorias ensayadas:

- Se seleccionaron los modos inicial y final de los transitorios en la zona de baja-media carga del motor para que también las secuencias transitorias, al igual que los modos estacionarios seleccionados en el apartado 5.1, fueran representativas de la zona de funcionamiento del motor en el ciclo de homologación ECE-EUDC.
- Sin olvidar la restricción anterior y considerando la restricción adicional que impone que todas las secuencias transitorias estén dentro de la zona de funcionamiento estable del motor (ver Figura 5.3), se trató de obtener secuencias transitorias con variaciones en el par efectivo o en el régimen de giro lo más amplias posible para evaluar el efecto de dicho parámetro sobre las emisiones y prestaciones.
- Una vez seleccionados los modos extremos de una secuencia transitoria, se seleccionó su sentido de recorrido de tal forma que la opacidad del modo final fuese mayor que la del modo inicial. Es en estas condiciones donde pueden aparecer altos picos de opacidad en los instantes iniciales del transitorio y, por tanto, donde resulta más interesante la comparación entre diferentes combustibles.
- Por último, se seleccionó una amplia variedad de transitorios con el objetivo de reproducir el máximo número de situaciones que pueden producirse durante la conducción habitual de un vehículo, como son el arranque, aceleraciones o cambios de pendiente en la calzada.

Siguiendo esta filosofía, los transitorios seleccionados, mostrados en un diagrama par-régimen en la Figura 5.4 y cuyas características se muestran en la Tabla 5.4, fueron los siguientes:

- Transitorio de arranque (0-I), consistente, como su nombre indica, en el arranque del motor mediante una secuencia implementada en el freno dinamométrico, similar al arranque de un vehículo con el motor eléctrico. Aunque el peso específico de este transitorio no es elevado en un ciclo de conducción normal, su importancia aumenta en desplazamientos cortos. También en atascos (cada vez más habituales en las grandes ciudades) el transitorio de arranque puede alcanzar un mayor peso específico si se decide parar el motor, tal y como se aconseja desde varias organizaciones [4].
- Transitorio de par a régimen constante (A-A', a bajo régimen, y B-B', a alto régimen). Este transitorio tendría lugar si, al iniciar una subida en la calzada, un conductor pisara más el acelerador para continuar a la misma velocidad, sin cambiar de marcha.
- Transitorio de régimen a par constante (B'-A'). Este transitorio, escogido como de deceleración para conseguir que la opacidad del modo estacionario final sea superior a la del modo estacionario inicial, es el que ocurre cuando, circulando en llano, se inicia una pendiente ascendente sin modificar la posición del acelerador ni la marcha, de tal forma que en el nuevo equilibrio de fuerzas, el incremento de fuerza resistente (debido a la ascensión) se compense con la reducción en la fuerza de inercia (debido a la deceleración del vehículo), por lo que la fuerza de desplazamiento del vehículo y, en consecuencia, el par efectivo del motor no varían.
- Transitorio de arrastre (A_M - A_F), consistente en pasar de condiciones de motor arrastrado a motor en combustión. Este transitorio ocurre cuando al finalizar una pendiente descendente por la cual el vehículo circulaba con marcha engranada y sin pisar el acelerador, el conductor pisa el acelerador para mantener su velocidad, sin cambiar la marcha.

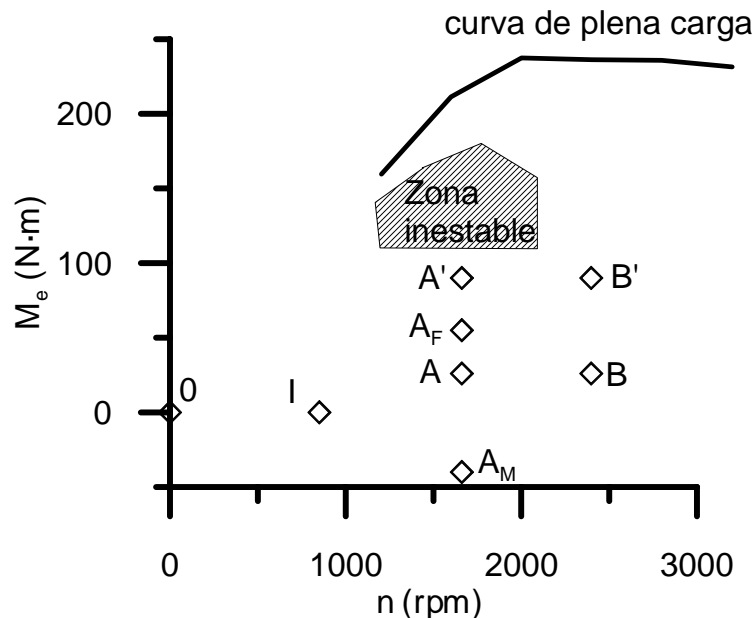


Figura 5.3. Modos inicial y final de las secuencias transitorias ensayadas.

Tabla 5.4. Modos inicial y final de las secuencias transitorias ensayadas

Secuencias transitorias	n (rpm)		M_e (Nm)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
0-I	0	~ 850	0	0
A-A'	1661	1661	26	90
B-B'	2398	2398	26	90
B'-A'	2398	1661	90	90
A _M -A _F	1661	1661	-40	55

5.3. SELECCIÓN DE LOS COMBUSTIBLES ENSAYADOS.

Los combustibles ensayados en esta tesis doctoral, ver Figura 5.4, responden al principal objetivo de la misma, que según lo expuesto en el capítulo 1 es determinar no sólo el efecto del biodiesel en las prestaciones y emisiones de un motor, sino también si el grado de insaturación y/o el uso previo, en mayor o menor grado, del aceite de fritura (de aquí en adelante estrés térmico) tienen alguna influencia en el comportamiento en motor del biodiesel obtenido a partir de dicho aceite. Para ello, se han seleccionado los siguientes cuatro biodiesel (ver Figura 5.4):

- Un biodiesel, nombrado aquí como ALM, procedente de aceite sin usar, proporcionado por la empresa Biocombustibles de Almadén. Dicho biodiesel fue elaborado a partir de aceite de girasol, por ser ésta una de las semillas más extendida en España y en muchos países de la cuenca mediterránea. Debido a esta procedencia, el biodiesel ALM fue también el de mayor grado de insaturación, tal y como se deduce de su índice de yodo, ver capítulo 6.
- Tres biodiesel procedentes de aceite usado pero sometidos a distintos niveles (alto y bajo) de estrés térmico, según se detalla a continuación:
 - ✓ Un biodiesel CID procedente de aceite usado con bajo estrés térmico proporcionado por la empresa CIDAUT (Centro de Investigación y Desarrollo en Automoción). La recogida del aceite fue efectuada directamente de Hospital Provincial de Valladolid, por lo que es muy esperable que su uso en cocina fuese mucho menos prolongado que el de los aceites empleados en restaurantes, hoteles o domicilios particulares. Aunque un análisis experimental del aceite para confirmar este punto no ha sido posible, el uso en repetidas ocasiones del aceite en cocina ha sido relacionado con enfermedades como la hipertensión [5] o el aumento del nivel de colesterol en la sangre [6]. Especialistas médicos, como Federico Soriguer [5] en el Hospital Civil de Málaga, aconsejan no reutilizar el aceite en más de dos o tres ocasiones. Otros estudios más recientes [7] han mostrado mayores niveles de una toxina (*4-hydroxy-trans-2-nonenal*) en aceites recalentados, toxina relacionada con enfermedades cardiovasculares, enfermedades en el hígado o el Parkinson. Por otra parte, el contenido en aceite de oliva en la materia prima del biodiesel CID fue elevado (capítulo 6), debido al mayor nivel de calidad necesario para el uso de un aceite en hospitales, lo cual justifica que el nivel de insaturación del biodiesel CID fuese el más bajo de todos los biodiesel ensayados (capítulo 6).
 - ✓ Dos biodiesel procedentes de aceites usados sometidos presumiblemente a un alto estrés térmico por efectuarse la recogida de los mismos en domicilios particulares y empresas del sector de la alimentación (restaurantes y hoteles). Estos biodiesel fueron suministrados, respectivamente, por las empresas Stock del Vallès (biodiesel ST) y Biodiesel de Castilla-La Mancha (biodiesel BCLM). Los aceites empleados en la elaboración del biodiesel fueron recogidos por las empresas gestoras de residuos Hijos de Canuto Vila S.A. (CAVISA), en el caso

del biodiesel ST, y Reciclado de Aceites Vegetales Usados S.A. (RAVUSA), en el caso del biodiesel BCLM. Según se comenta en el capítulo 6, ambos aceites fueron una mezcla de alto contenido en aceite de girasol y menor contenido en aceite de oliva, lo cual justifica que el índice de yodo de ambos biodiesel fuera mayor que el de CID, y menor que el de ALM. Además, el biodiesel ST presentó un cierto contenido de aceite de palma, muy saturado, por lo que el índice de yodo del biodiesel ST fue menor que el de BCLM.

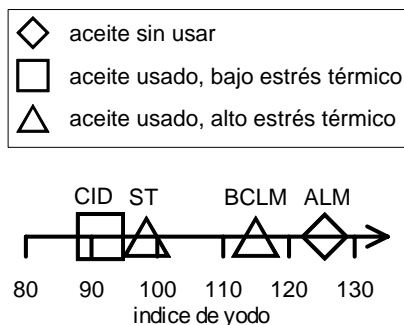


Figura 5.4. Biodiesel puros seleccionados.

Por otra parte, y para determinar las ventajas e inconvenientes del biodiesel frente al gasóleo fósil convencional, se seleccionó y ensayó también un combustible diesel de referencia, conocido en esta tesis como REF, suministrado por la empresa REPSOL-YPF, y cuyas características se pueden consultar en el capítulo 6 y anexo C de esta tesis. Este combustible, a diferencia de los cuatro biodiesel y sus mezclas, fue ensayado en motor en cuatro ocasiones, en lugar de una sola, a lo largo de esta tesis (una vez por cada uno de los cuatro biodiesel), y los resultados mostrados en el capítulo 7 corresponden al promedio de los resultados de estos cuatro ensayos, acompañados de su intervalo de confianza al 90%. Antes de realizar dicho promedio, se comprobó que los resultados de los cuatro ensayos con el combustible REF no mostraban tendencia que pudiera interpretarse como síntoma de posibles derivas en el motor (por ejemplo, debido a formación de depósitos en los inyectores) o en los equipos de medición (por ejemplo, desviación del grado de dilución realizado en el minitúnel).

Además de los combustibles puros se ensayaron en el motor mezclas del diesel de referencia con cada uno de los cuatro biodiesel. Se eligieron sólo dos porcentajes de mezcla para los ensayos en motor, debido a la limitación de tiempo y de la cantidad disponible de combustible, pero convenientemente espaciados para, junto con los combustibles puros, extender las conclusiones obtenidas a todo el rango posible de porcentajes de mezcla:

- 30% biodiesel y 70% diesel de referencia (mezcla conocida comúnmente como B30). Este porcentaje es un buen compromiso entre la disminución de emisiones esperable con biodiesel y las restricciones técnicas en los vehículos para altos porcentajes de biodiesel, tal y como señalaron Staat *et al.* [8]. Morón-Villarreyes *et al.* [9] analizaron con un modelo matemático varios parámetros importantes durante la combustión en mezclas en distintas proporciones de diesel y biodiesel, y concluyeron que mezclas de hasta el 30% de biodiesel eran óptimas en cuanto a dichos parámetros. Lin *et al.* [10] señalaron el interés de este porcentaje de mezcla, por ser el límite máximo de biodiesel para no tener que realizar ningún tipo de modificación en el motor. Muchos otros autores también emplearon B30 en sus trabajos [11][12][13][14][15][16]. Además, las primeras experiencias en España de difusión del biodiesel, mediante su uso en flotas cautivas, y de comercialización,

realizadas por la empresa Petromiralles S.A. en Cataluña, se realizaron con este porcentaje de mezcla.

- 70% biodiesel y 30% diesel de referencia (B70), por reciprocidad con la anterior y por tratarse de una mezcla intermedia entre el B30 y el biodiesel puro. También en varios trabajos es posible encontrar ensayos con mezclas B70 o similares [15][16][17][18][19][20].

No obstante, en el capítulo 6 dedicado a medida de las propiedades de los combustibles ensayados se incluyeron las mezclas al 5 y 10% de biodiesel (B5 y B10), si bien estas mezclas no fueron ensayadas en motor debido, no sólo a la disponibilidad de combustible, sino también a que con bajos porcentajes de mezcla puede resultar mayor el efecto de la variabilidad experimental que el de la presencia de biodiesel. Otros autores recogidos en la revisión bibliográfica también miden propiedades de combustibles con bajos porcentajes de biodiesel [21][22][23][24][25].

Atendiendo a todo lo expuesto, la Tabla 5.5 muestra gráficamente la matriz experimental empleada en esta tesis doctoral.

Tabla 5.5. Matriz experimental de combustibles ensayados (% de biodiesel expresados en volumen).

REF	□ X				
	5%	10%	30%	70%	100%
CID	□	□	□ X	□ X	□ X
ST	□	□	□ X	□ X	□ X
ALM	□	□	□ X	□ X	□ X
BCLM	□	□	□ X	□ X	□ X

□ se han medido propiedades

X se ha ensayado en motor para obtener prestaciones y emisiones

5.4. RUTINA DE ENSAYOS.

Las siguientes actividades y precauciones fueron programadas y realizadas antes, durante y después de un ensayo en motor con el fin de garantizar la máxima fiabilidad de los resultados obtenidos:

- Con anterioridad suficiente a la realización de cada ensayo, se procede a la sustitución del combustible anteriormente empleado por el combustible a ensayar. Se elimina todo el combustible anterior del depósito y de las líneas que comunican éste con los medidores de consumo de combustible, intercambiador de calor para regular la temperatura del combustible, purgador, filtro, bomba de inyección e inyectores. Se termina esta tarea con un arranque del motor para eliminar las burbujas de aire de las líneas.
- Dos horas antes del inicio del ensayo, se procede al encendido y puesta a punto de los equipos de medida, además de la calibración de los mismos si fuese necesaria (éste es el caso del analizador de emisiones gaseosas). Igualmente se realiza un ensayo de limpieza en el minitúnel con el objetivo de limpiar la línea de transferencia que conduce el gas desde el tubo de escape hasta la columna de dilución.
- Se arranca el motor y se mantiene durante 10-15 min en ralentí. A continuación se reproduce durante 15 min un modo de alta carga, con alta temperatura del gas de escape (unos 300 °C en el tramo final del escape), para asegurar la limpieza del tubo de escape.

- Se inicia el ensayo con el primer modo o secuencia transitoria ensayada. Antes del inicio de las medidas y toma de muestras, se procede a la estabilización del modo ensayado (caso de los ensayos en condiciones estacionarias) o del modo inicial del transitorio (caso de las secuencias en condiciones transitorias). No se inician las medidas hasta que la temperatura del aire a la salida del *intercooler*, temperatura del refrigerante, temperatura del combustible, tasa de EGR, par y régimen alcanzan los valores de consigna.
- En el caso de secuencias transitorias, éstas se repiten en dos ocasiones, y se toma como resultado el promedio de ambas. Cuando la diferencia entre ambas réplicas fue elevada, se realiza una tercera réplica. En el caso de modos estacionarios, los resultados mostrados en esta tesis corresponden al promedio (descartando atípicos) de varias mediciones, según se detalla a continuación:
 - ✓ En torno a diez mediciones en el caso de prestaciones, gastos máxicos, emisiones gaseosas y opacidad.
 - ✓ En torno a seis mediciones en el caso de las distribuciones de tamaños de partículas.
 - ✓ Dos filtros de masa de partículas.
- Tras finalizar un modo estacionario o secuencia transitoria, y antes de continuar con el/la siguiente, se reproducen nuevamente las condiciones de alta carga para proceder a la limpieza del tubo de escape.

5.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 5.

- [1] Diario Oficial de las Comunidades Europeas 2001/C 240 E/1. Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE del Consejo, sobre medidas que deben tomarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de vehículos de motor.
- [2] Gómez M.A., 2006. Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica. *PhD thesis*, Universidad de Castilla-La Mancha.
- [3] Robert Bosch A.G., 1996. Automotive Handbook. *Ed. Bosch*.
- [4] IDAE, 2006. Guía de Vehículos Turismo de venta en España, con indicación de consumos y emisiones de CO₂. Disponible on line en: http://www.idae.es/coches/guia_final_fc.pdf
- [5] Soriguer F., Rojo-Martínez G., Dobarganes M.C., García Almeida J.M., Esteva I., Beltrán M., Ruíz de Adana M.S., Tinahones F., Gómez-Zumaquero J.M., García-Fuentes E., González-Romero S., 2003. Hypertension is related to the degradation of dietary frying oils. *American Society for Clinical Nutrition* **78**; 1092-1097.
- [6] Heart and Stroke Foundation of South Africa. Disponible on line en: http://www.heartfoundation.co.za/eatwell/eatwell_b.htm
- [7] Weil A., 2005. Reheating cooking oil?. Disponible on line en: <http://www.drweil.com/drw/u/id/QAA358078>
- [8] Staat F., Gateau P., 1995. The effects of rapeseed oil methyl ester on diesel engine performance, exhaust emissions and long term behaviour —A summary of three years of experimentation. *SAE paper* 950053.
- [9] Morón-Villarreyes J.A., Soldi C., Amorim A.M., Pizzolatti M.G., Mendonça A.P., D'Oca M.G.M., 2007. Diesel/Biodiesel proportion for by-compression ignition engines. *Fuel* doi:10.1016/j.fuel.2007.01.003.
- [10] Lin Y., Wu Y.G., Chang C.T., 2007. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. *Fuel* doi:10.1016/j.fuel.2007.01.012.

- [11]Dunn R.O., Bagby M.O., 1995. Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **72(8)**, 895-904.
- [12]Marshall W., Schumacher L.G., Howell S., 1995. Engine Exhaust Emissions Evaluation of a Cummins L10E when fuelled with a biodiesel blend. *SAE paper* 952363.
- [13]Last R.J., Krüger M., Dürnholz M., 1995. Emissions and Performance Characteristics of a 4-Stroke, Direct Injected Diesel Engine Fueled with Blends of Biodiesel and Low Sulfur Diesel Fuel. *SAE paper* 950054.
- [14]Silva F.N., Prata A.S., Teixeira J.R., 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management* **44**, 2857-2878.
- [15]Armas O., Hernández J.J., Cárdenas M.D., 2006. Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation. *Fuel* **85**, 2427-2438.
- [16]Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Agudelo J.R., 2007. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Technology* doi:10.1016/j.biortech.2007.01.033.
- [17]Graboski M.S., Ross J.D., McCormick R.L., 1996. Transient Emissions from No. 2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. *SAE paper* 961166.
- [18]Ballesteros R., Hernández J.J., Lyons L.L., Tapia A., 2006. Speciation of Diesel Exhaust Hydrocarbons Emissions Using Biofuels on an Automotive Engine. *Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines, Thiesel 2006*.
- [19]Altıparmak D., Deskin A., Koca A., Gürü M., 2007. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. *Bioresource Technology* **98**, 241-246.
- [20]Schumacher L.G., Marshall W., Kahl J., Wetherell W.B., Grabowski M.S., 2006. Biodiesel Emissions Data from Series 60 DDC Engines. *Transactions of the ASAE* **44(6)**, 1465-1468.
- [21]Serdari A., Fragioudakis K., Teas C., Zannikos F., Stournas S., Lois E., 1999. Effect of biodiesel Addition to Diesel Fuel on Engine Performance and Emissions. *Journal of Propulsion and Power* **15(2)**, 224-231.
- [22]Tinaut F.V., Melgar A., Briceño Y., Castaño V., 1997. Comportamiento del éster metílico de girasol como combustible en motores diesel. *Anales del XII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*, 187-194.
- [23]Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [24]Kinast J.A., 2003. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends. *NREL/SR-510-31460*.
- [25]Ramírez P., 2004. Caracterización de biocombustibles para motores Diesel. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200605, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.

6. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES.....	207
6.1. INTRODUCCIÓN.....	207
6.2. COMPOSICIÓN.....	207
6.2.1. Diesel de referencia.....	207
6.2.2. Biocombustibles.	208
6.3. PROPIEDADES.	210
6.3.1. Propiedades derivadas de la composición.	210
6.3.2. Densidad.	211
6.3.3. Poder calorífico.....	211
6.3.4. Viscosidad.....	213
6.3.5. Curva de destilación.	214
6.3.6. Propiedades termodinámicas.	214
6.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 6.....	217

6. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES.

6.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez presentada la revisión bibliográfica, la instalación experimental y la metodología de ensayos, en este capítulo y el siguiente se muestran los resultados experimentales obtenidos en esta tesis. En concreto, el presente capítulo se dedica a las propiedades de los combustibles ensayados, tanto puros como en mezclas, dejando para el siguiente los resultados derivados de los ensayos en motor (prestaciones y emisiones).

Se ha dividido el capítulo en dos partes. En la primera de ellas, apartado 6.2, se muestra la composición del gasóleo de referencia y de los biodiesel puros empleados, además de una estimación de la procedencia del aceite (o mezcla de aceites) empleado como materia prima en la obtención de cada biodiesel. Los grupos funcionales de cada componente presente en los combustibles, información necesaria para la estimación de ciertas propiedades por métodos de contribución de grupos (apartado 6.3.6), pueden consultarse en Villalta [1].

En la segunda parte, apartado 6.3, se presentan las propiedades de los combustibles ensayados, tanto puros como en mezclas al 30 y 70% de biodiesel, por ser éstas las proporciones ensayadas en motor (ver capítulo 7), y también al 5 y 10%, que son las que se usan en las mezclas B5 y B10, consumidas habitualmente en España y Europa. Estos cuatro porcentajes de mezcla, además de los combustibles puros, son suficientes para determinar si el comportamiento de las propiedades es lineal o no con el porcentaje de biodiesel en la mezcla. Para facilitar la interpretación de los resultados, todas las propiedades se han presentado gráficamente en función del contenido en biodiesel de la mezcla. Los valores numéricos pueden ser consultados en el anexo C.

Por último, y dado que el nivel de saturación de un biodiesel tiene relación con muchas de las propiedades presentadas en este capítulo (ver la revisión bibliográfica del capítulo 2), se han representado a lo largo del capítulo estas propiedades frente al índice de yodo de los biodiesel en busca de tendencias.

6.2. COMPOSICIÓN.

6.2.1. Diesel de referencia.

En la Tabla 6.1 se presenta la composición del diesel de referencia utilizado en los ensayos de esta tesis, dividida en compuestos saturados, aromáticos y azufrados. El contenido en azufre, dato proporcionado por la empresa suministradora, fue de 267 ppm, cumpliendo por tanto la normativa vigente en el instante de comenzar los ensayos de esta tesis.

Tabla 6.1. Composición del diesel de referencia (% m/m).

Saturados	Parafinas		C_nH_{2n+2}	37.24
	Naftenos	cicloparafinas	C_nH_{2n}	21.61
		cicloparafinas condensadas	C_nH_{2n-2}	13.91
Aromáticos	Monoaromáticos	bencenos	C_nH_{2n-6}	12.83
		indanos	C_nH_{2n-8}	5.03
		dinaftenobencenos	C_nH_{2n-10}	4.57
	Diaromáticos	naftalenos	C_nH_{2n-12}	1.59
		acenaftenos	C_nH_{2n-14}	1.46
		fluorenos	C_nH_{2n-16}	1.05
	Triaromáticos	fenantrenos	C_nH_{2n-18}	0.08
		naftenofenantrenos	C_nH_{2n-20}	0.05
		dinaftenofenantrenos	C_nH_{2n-22}	0.06
	Tetraaromáticos	crisenos	C_nH_{2n-24}	0.09
		dinaftenopirenos	C_nH_{2n-26}	0.11
		dibenzofluorenos	C_nH_{2n-28}	0.08
		dibenzantracenos	C_nH_{2n-30}	0.11
Compuestos sulfurados		benzotiofeno	$C_nH_{2n-10}S$	0.07
		dibenzotiofeno	$C_nH_{2n-16}S$	0.04
		naftobenzotiofeno	$C_nH_{2n-22}S$	0.07

6.2.2. Biocombustibles.

La Tabla 6.2 presenta la composición en ésteres básicos de los biodiesel puros ensayados en esta tesis, y la Figura 6.1 muestra los diagramas de sectores con la proporción de los principales ésteres básicos en cada biodiesel. Se observa que los ésteres básicos que aparecen en mayor proporción son el éster oleico (C18:1) y linoleico (C18:2), principales componentes de los aceites más típicos empleados en España y Europa.

Tabla 6.2. Composición en ésteres básicos de los biodiesel ensayados (% m/m).

	Notación *	CID	ST	ALM	BCLM
Láurico	C12:0	0.00	0.08	0.00	0.00
Mirístico	C14:0	0.15	0.47	0.13	0.17
Palmítico	C16:0	10.89	13.64	7.47	8.78
Palmitoleico	C16:1	0.74	0.84	0.28	0.30
Margárico	C17:0	0.09	0.13	0.07	0.00
Margaroleico	C17:1	0.11	0.11	0.05	0.13
Estearico	C18:0	4.45	5.72	4.07	4.18
Oleico	C18:1	60.44	43.36	30.40	38.19
Linoleico	C18:2	21.54	33.63	54.35	46.62
Linolénico	C18:3	0.36	0.58	1.74	0.27
Araquídico	C20:0	0.43	0.34	0.37	0.30
Gadoleico	C20:1	0.40	0.57	0.39	0.35
Behénico	C22:0	0.39	0.54	0.69	0.71

* Como en bibliografía, el número de átomos de carbono es el correspondiente al ácido graso asociado, que tiene un átomo de carbono menos que su correspondiente éster metílico.

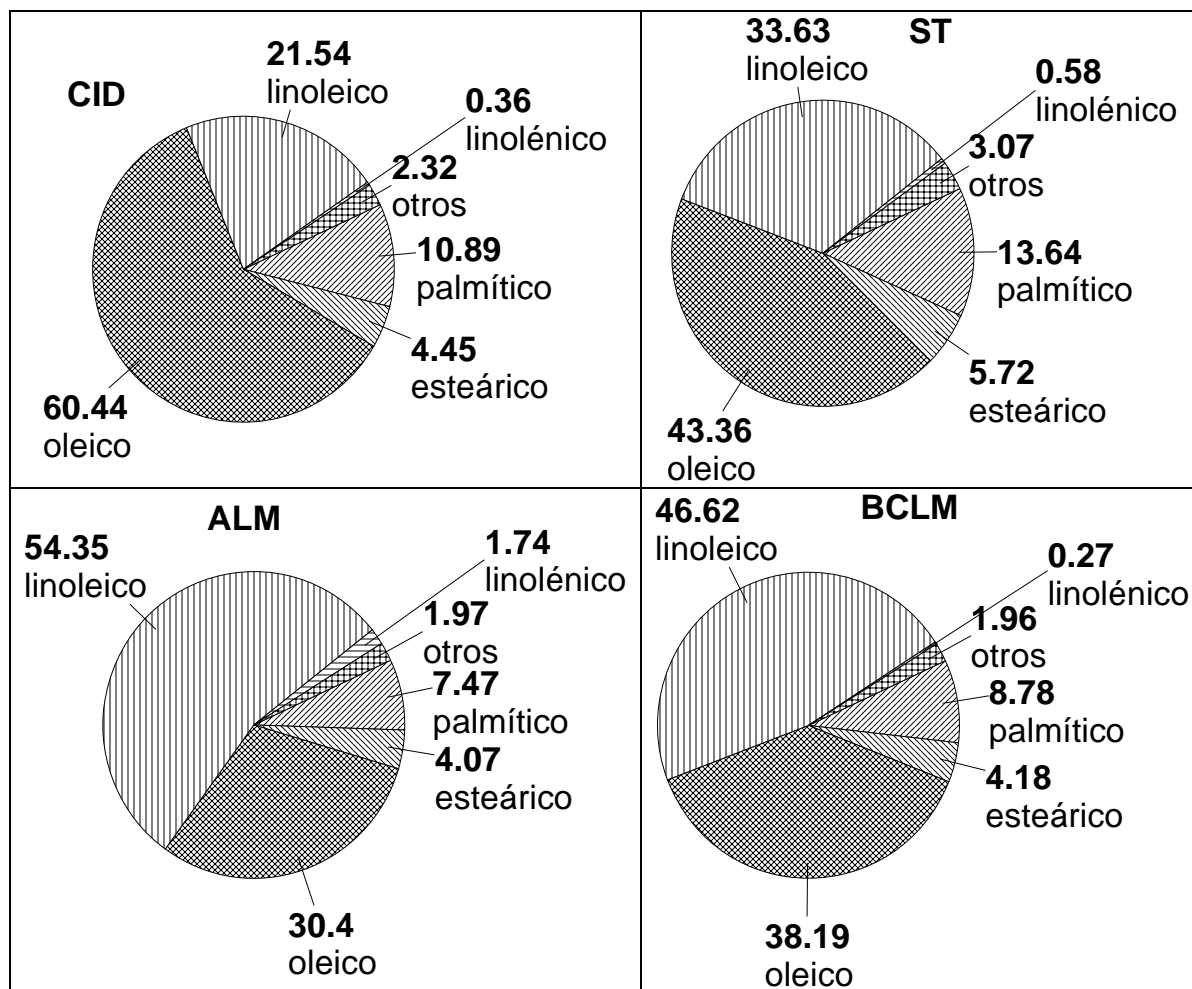


Figura 6.1. Principales ésteres básicos presentes en los biodiesel puros ensayados.

En el caso de los biodiesel procedentes de aceites usados (CID, ST y BCLM) se ha tratado de estimar la proporción de aceites convencionales presentes bajo la hipótesis de que la composición en ésteres básicos de un aceite cualquiera no se ve modificada sustancialmente tras su uso en cocina. Para ello, se ha implementado un código en Matlab que busca la proporción más probable de aceite de girasol, oliva y palma, tres de los aceites más típicamente empleados en cocina en España, en cada uno de los biodiesel (para mayor información, puede consultarse [2][3]). Los resultados así obtenidos se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Composición del aceite empleado en la elaboración de los biodiesel.

	CID	ST	ALM	BCLM
% (m/m) girasol	25%	62%	100%	67%
% (m/m) oliva	75%	21%		33%
% (m/m) palma		17%		

Se observa que en el caso del biodiesel CID, procedente de la recogida de aceites usados en hospitales, la proporción estimada de aceite de oliva es muy superior al del resto, procedentes principalmente del sector doméstico, restaurantes y hoteles. Por otra parte, para el biodiesel ST se estimó un 17% de aceite de palma, resultado nada extraño si se tiene en cuenta que éste es muy empleado en la elaboración de bollería industrial.

Aunque no se refleja en la composición de los aceites, es de suponer que el empleado en la elaboración del biodiesel CID, recogido directamente de hospitales, ha sido empleado en cocina en menos ocasiones y sometido a controles de calidad más

estrictos que los recogidos en restaurantes y sector doméstico para la elaboración de los biodiesel BCLM y ALM. Este factor se conocerá de aquí en adelante como estrés térmico.

6.3. PROPIEDADES.

6.3.1. Propiedades derivadas de la composición.

Se presentan a continuación, ver Tabla 6.4, las principales propiedades de los combustibles puros ensayados (diesel de referencia y biodiesel), todas ellas derivadas exclusivamente de la composición de los mismos.

Tabla 6.4. Propiedades derivadas de la composición de los combustibles.

	REF	CID	ST	ALM	BCLM
Fórmula promedio	$C_{14.913}H_{27.895}$	$C_{18.766}H_{35.432}O_2$	$C_{18.690}H_{35.128}O_2$	$C_{18.861}H_{34.832}O_2$	$C_{18.829}H_{35.012}O_2$
% (m/m) C	86.558	76.902	76.910	77.149	77.072
% (m/m) H	13.442	12.186	12.133	11.959	12.028
% (m/m) O	0	10.912	10.957	10.892	10.900
C/H	0.535	0.530	0.532	0.541	0.538
PM	207.223	293.079	291.857	293.609	293.405
F_{est} (m_f/m_a)	1/14.610	1/12.557	1/12.537	1/12.508	1/12.523
Índice de Yodo	0	91.34	98.37	125.43	114.95
BAPE *	0	22.262	34.778	57.835	47.154

* definido en el capítulo 2 de esta tesis.

Varios comentarios pueden hacerse derivados de la tabla anterior, la mayoría de ellos sobradamente conocidos:

- El biodiesel posee dos átomos de oxígeno en su molécula, favoreciendo de esta forma una combustión más limpia y completa con la consecuente reducción de la mayoría de emisiones contaminantes (partículas, monóxido de carbono e hidrocarburos totales), las cuales se comentan ampliamente en el capítulo 7.
- Debido a dicha presencia de oxígeno, la proporción de carbono e hidrógeno (% m/m) en el biodiesel es menor que en el diesel. Sin embargo, la relación C/H se mantiene aproximadamente constante para ambos tipos de combustibles.
- También la presencia de oxígeno en el biodiesel es la razón de su menor necesidad de aire para una combustión estequiométrica (mayor dosado estequiométrico).
- El biodiesel es un combustible más pesado que el diesel y con una mayor longitud de cadena, lo que influye directamente en varias propiedades físicas, como la viscosidad (mayor en el biodiesel) o la volatilidad (menor en el biodiesel).
- Por último, la presencia de dobles enlaces en la molécula, cuantificados mediante el índice de yodo, es otra de las diferencias entre diesel y biodiesel. Mientras que el contenido en compuestos insaturados es nulo o muy escaso en el diesel convencional, su presencia es habitual en todos los biodiesel. Estos dobles enlaces son la causa de la peor estabilidad a la oxidación del biodiesel. El parámetro *BAPE* también está relacionado con la presencia de enlaces dobles en la molécula, pero su correlación con la estabilidad es mejor que la del índice de yodo [4][5].

6.3.2. Densidad.

La Figura 6.2 presenta gráficamente la densidad, medida a 15 °C, de todos los combustibles y mezclas. Se observa que la variación de esta propiedad es perfectamente lineal con el contenido de biodiesel en la mezcla combustible, tal y como otros autores comprobaron [6][7][8][9]. Además, la densidad del biodiesel puro es 6% menor que la del diesel de referencia, cifra también compartida en bibliografía [6][10].

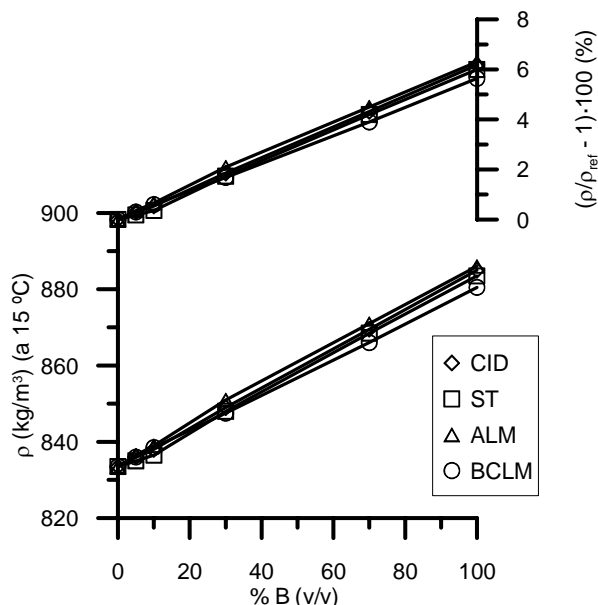


Figura 6.2. Densidad de los combustibles ensayados.

En la Figura 6.3 se representa la densidad de los biodiesel puros en función del índice de yodo. Aunque en el capítulo 2 se vio que la densidad del biodiesel es mayor al aumentar la insaturación del mismo, no existe una tendencia clara en los cuatro biodiesel ensayados. Cabe señalar que la tendencia creciente con el índice de yodo es señalada en bibliografía sólo para ésteres puros [11][12], donde las diferencias de insaturación son mucho mayores que entre los biodiesel aquí ensayados.

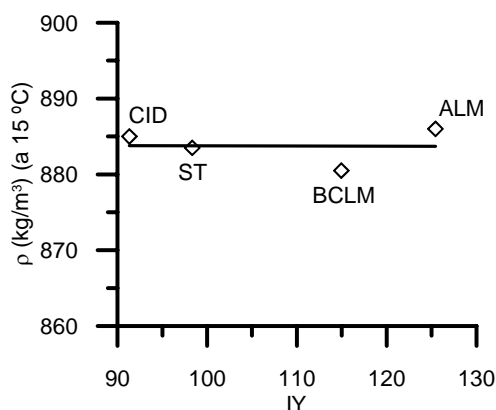


Figura 6.3. Densidad de los biodiesel puros frente al índice de yodo.

6.3.3. Poder calorífico.

El poder calorífico de los combustibles ensayados se muestra en la Figura 6.4, donde se observa que la tendencia es lineal con el porcentaje de mezcla (como también encontraron otros investigadores [13][14][15]), y que el poder calorífico del biodiesel, expresado por unidad de masa, es aproximadamente 14% inferior al del diesel de referencia. También este valor es ampliamente manejado en la literatura [13][16][17][18].

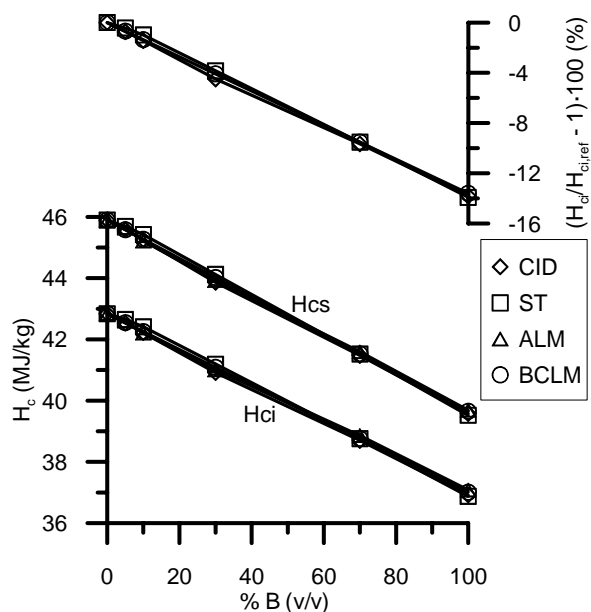


Figura 6.4. Poder calorífico superior e inferior, por unidad de masa, de los combustibles ensayados.

Se observa igualmente en la Figura 6.4 que la variación del poder calorífico en función de la materia prima del biodiesel es mínima, debido a que esta propiedad depende del contenido en oxígeno del combustible [14][18][19], siendo éste prácticamente igual en todos los biodiesel ensayados (ver Tabla 6.4). No obstante, al representar el poder calorífico de los cuatro biodiesel puros frente al contenido de oxígeno, Figura 6.5, se observa una tendencia decreciente a pesar de las escasas diferencias existentes, coherentemente con lo explicado con anterioridad.

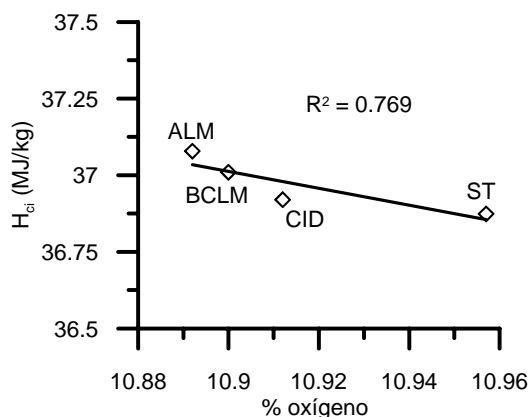


Figura 6.5. Poder calorífico inferior de los biodiesel puros, frente a contenido en oxígeno.

Con el producto del poder calorífico inferior en unidades másicas y la densidad de los combustibles y mezclas ensayados, ver apartado 6.3.2, se obtiene el poder calorífico inferior en unidades volumétricas. Su importancia radica en que tanto los sistemas de dosificación de combustible en el interior del vehículo como los sistemas comerciales de venta del combustible son volumétricos. Dicho poder calorífico por unidad de volumen se muestra en la Figura 6.6, donde se observa que nuevamente la tendencia es lineal con el contenido en biodiesel, y que en unidades volumétricas la reducción de poder calorífico de los biodiesel puros respecto del gasóleo de referencia es del 8.5% aproximadamente, tal y como señalan otros trabajos ya mencionados en la recopilación bibliográfica del capítulo 2 [13][20][21].

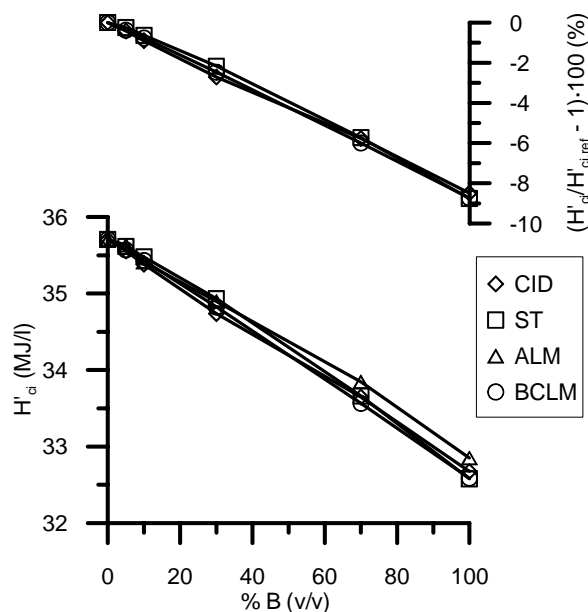


Figura 6.6. Poder calorífico inferior, por unidad de volumen, de los combustibles ensayados.

6.3.4. Viscosidad.

La Figura 6.7 presenta la viscosidad cinemática de los combustibles ensayados, medida a 40 °C. En este caso se observa que la viscosidad no es lineal con el contenido en biodiesel, a diferencia de lo ocurrido con densidad y poder calorífico. Según los resultados obtenidos, la viscosidad de mezclas diesel-biodiesel aumenta menos que linealmente con el contenido en biodiesel, tal y como encontraron otros autores en sus trabajos [9][10][20][22].

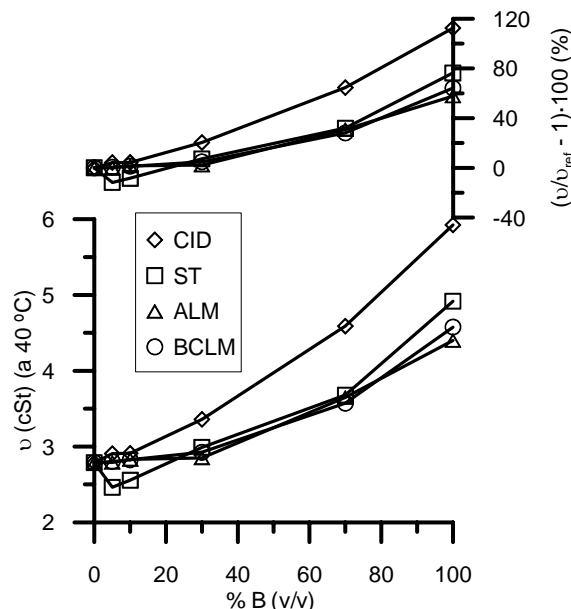


Figura 6.7. Viscosidad cinemática de los combustibles ensayados.

Destaca el comportamiento de las mezclas al 5 y 10% del biodiesel ST, las cuales presentaron menores valores de viscosidad que el diesel de referencia. Este comportamiento, aunque para porcentajes de biodiesel más bajos (en torno al 2-3%), también fue encontrado por Kinast [23] y Knothe *et al.* [24].

Por último, la Figura 6.8 compara la viscosidad de los biodiesel puros, en función del índice de yodo. Tal y como se explicó en el capítulo 2, ésta es menor al

aumentar la insaturación del biodiesel, coherentemente con la tendencia mostrada en la Figura 6.8.

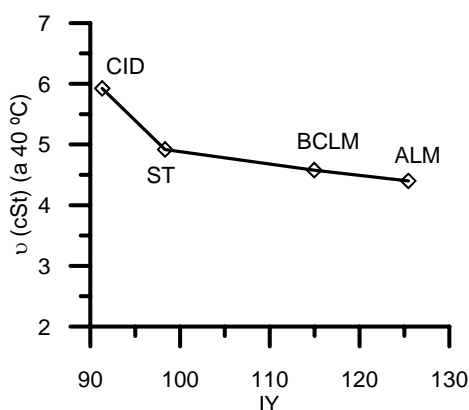


Figura 6.8. Viscosidad cinemática de los biodiesel puros ensayados.

6.3.5. Curva de destilación.

Se muestra en la Figura 6.9 la curva de destilación de los combustibles puros ensayados, observándose que:

- La curva de destilación de los biodiesel es mucho más plana y está situada en un rango de temperaturas mayores que la del combustible diesel de referencia, tal y como está comúnmente aceptado en bibliografía [6][8][10][23][25].
- A pesar de lo anterior, el punto final de destilación del diesel de referencia es ligeramente superior a la de los biodiesel, hecho también recogido en bibliografía [6][26][27]. Este hecho no es siempre visible debido al craqueo térmico de las últimas fracciones de biodiesel, pero está ampliamente comprobado que el punto final de ebullición del biodiesel es menor al del gasóleo convencional salvo en el caso de altos contenidos de glicerina o triglicéridos en el biodiesel.
- El punto inicial de destilación de los biodiesel es claramente inferior al resto de puntos de sus curvas. En bibliografía se recoge que este comportamiento se debe a los restos de metanol (empleado como reactivo durante la transesterificación) presentes aún en el biodiesel [6][10][17].
- Las diferencias entre los biodiesel son muy pequeñas, como también recogieron otros autores en sus trabajos [6][10][14][23]. En consecuencia, no parece que la materia prima de los mismos tenga efecto significativo sobre la curva de destilación.

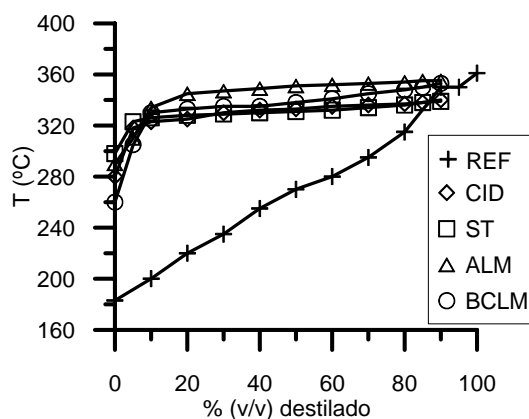


Figura 6.9. Curvas de destilación a presión atmosférica de los combustibles puros ensayados.

6.3.6. Propiedades termodinámicas.

Se presentan en este apartado, para los cinco combustibles puros ensayados, el calor específico a presión constante y la entalpía. Estos parámetros son necesarios para

el cálculo de la temperatura adiabática de llama, cuyo método de obtención e importancia se comentan posteriormente.

La obtención del calor específico a presión constante y de la entalpía estándar de formación se ha realizado mediante el método de Joback de contribución de grupos (método estimativo). Este método se detalla ampliamente en Reid *et al.* [28] y ya ha sido aplicado en otros trabajos [1][2][3] para la obtención de dichos parámetros con biocombustibles y gasóleos convencionales, por lo que se presentan aquí sólo los resultados obtenidos. En la Figura 6.10 se muestra gráficamente el calor específico a presión constante, y en la Tabla 6.5 la entalpía estándar de formación. Se observa que el calor específico a presión constante es mayor en el combustible diesel que en los biodiesel, especialmente al aumentar la temperatura.

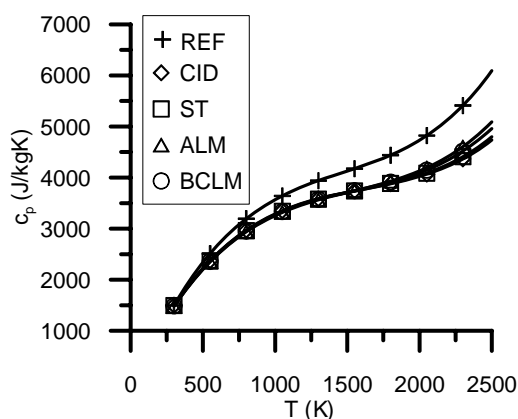


Figura 6.10. Calor específico a presión constante de los combustibles puros ensayados.

Tabla 6.5. Entalpía estándar de formación de los combustibles puros ensayados.

Combustible	$h_f^{T=298}$ (kJ/mol)
REF	-237.39
CID	-624.86
ST	-614.37
BCLM	-594.17
ALM	-580.56

El cálculo de la entalpía se ha efectuado mediante la ecuación (6.1), empleando los valores estimados anteriormente para el calor específico y entalpía estándar de formación. La Figura 6.11 muestra los resultados así obtenidos. Como en el caso del calor específico, la entalpía es mayor con el combustible de referencia que con cualquiera de los biodiesel.

$$h(T) = h_f^{T=298} + \int_{298}^T C_p(T) dT \quad (6.1)$$

Por último, se ha efectuado el cálculo de la temperatura adiabática de llama de los combustibles puros mediante un modelo de equilibrio de 38 especies y 32 reacciones. Para mayor información de dicho modelo, desarrollado por el Grupo de Combustibles y Motores, puede consultarse Pérez [29]. Las condiciones iniciales de presión y temperatura de los reactivos fueron 80 bar y 900 K, típicas del funcionamiento de un motor Diesel, y variando el dosado relativo. La Figura 6.12 presenta los resultados obtenidos, observándose que la temperatura adiabática de llama es mayor en el caso del gasóleo de referencia, en especial para valores de dosado relativo cercanos a la unidad. También otros autores encontraron en sus trabajos mayor temperatura adiabática de llama, considerando combustión completa, en el caso de los gasóleos

convencionales [30][31][32], aunque esta tendencia no es unánime [16]. Sin embargo cuando se tiene en cuenta la producción de hollín, algunos autores (Parker, recogido en Graboski *et al.* [10]) apuntan que la temperatura de llama en el caso del biodiesel puede ser superior debido a su menor producción de hollín, que actúa como un disipador de calor por radiación en el interior de la cámara, lo cual justificaría su ligeramente mayor emisión de NO_x . Entre los biodiesel, las diferencias fueron mínimas, si bien al representar gráficamente el máximo valor de la temperatura adiabática de llama frente al índice de yodo del biodiesel (Figura 6.13) se obtuvo una tendencia creciente de esta temperatura con la insaturación del biodiesel. Esta tendencia ha sido confirmada representando en la Figura 6.14 el máximo de la temperatura adiabática de llama de algunos ésteres metílicos puros.

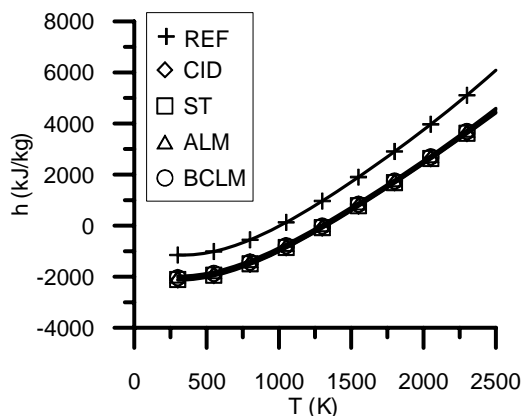


Figura 6.11. Entalpía de los combustibles puros ensayados.

La temperatura adiabática de llama de un combustible ha sido relacionada, ver capítulo 3, con la emisión de óxidos de nitrógeno. Es de esperar que aquellos combustibles con mayor temperatura adiabática de llama alcancen mayores temperaturas de combustión en el interior de la cámara, favoreciendo así la formación de NO_x . Esta posible relación entre emisión de NO_x y temperatura adiabática de llama se comenta más ampliamente en el apartado correspondiente a óxidos de nitrógeno, dentro del capítulo 7.

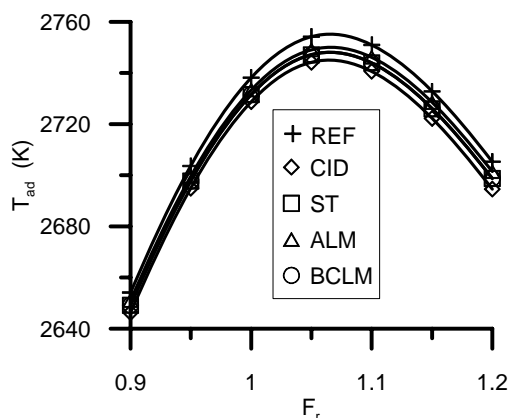


Figura 6.12. Temperatura adiabática de llama de los combustibles puros ensayados.

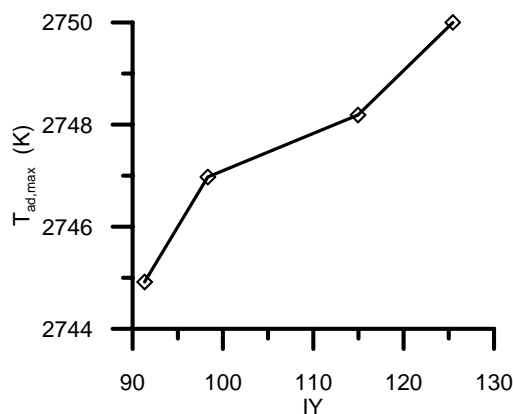


Figura 6.13. Máximo valor de la temperatura adiabática de llama de los biodiesel ensayados.

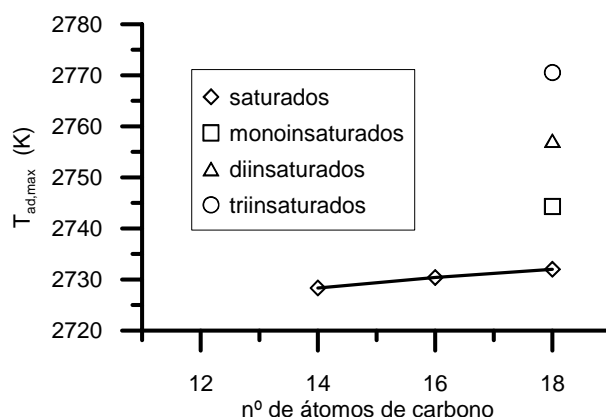


Figura 6.14. Máximo valor de la temperatura adiabática de llama de ésteres metílicos puros.

6.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 6.

- [1] Villalta J., 2004. Implementación de un modelo termodinámico de diagnóstico de una zona para motores Diesel ID y propuesta de ampliación a dos zonas. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200584, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [2] Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [3] Ramírez P., 2004. Caracterización de biocombustibles para motores Diesel. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200605, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [4] Knothe G., 2002. Structure Indices in FA Chemistry. How relevant Is the Iodine Value?. *J Am Oil Chem Soc* **79**(9), 847-854.
- [5] Knothe G., Dunn R.O., 2003. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *J Am Oil Chem Soc* **80**(10), 1021-1026.
- [6] Lapuerta M., Agudelo J.R., 2004. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo II–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [7] Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2004. The Specific Gravity of Biodiesel Fuels And Their Blends With Diesel Fuel. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Manuscript EE 04 004 VI*, 1-11.
- [8] Tat M.E., 2003. Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. *PhD Thesis, Iowa State University*.

- [9] Senatore A., Cardone M., Rocco V., Prati M.V., 2000. A Comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel. *SAE paper* 2000-01-0691.
- [10] Graboski M.S., McCormick R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 125-164.
- [11] Graboski M.S., McCormick R.L., Alleman T.L., Herring A.M., 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine. *NREL/SR-510-31461*.
- [12] Klopfenstein W.E., 1985. Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Numbers as Diesel Fuels. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **62(6)**, 1029-1031.
- [13] U.S. Department of Energy (Energy Efficiency and Renewable Energy), 1999 (revisado en 2004). Biodiesel Handling and Use Guidelines. *DOE/GO-102004-1999*.
- [14] Graboski M.S., Ross J.D., McCormick R.L., 1996. Transient Emissions from No. 2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. *SAE paper* 961166.
- [15] Choi C.Y., Bower G.R., Reitz R.D., 1997. Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D.I. diesel engines. *SAE paper* 970218.
- [16] Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., 2002. Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. *SAE paper* 2002-01-1657.
- [17] Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* **66**, 1372-1378.
- [18] Freedman B., Bagby M.O., 1989. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **66(11)**, 1601-1605.
- [19] Serdari A., Fragioudakis K., Kalligeros S., Stournas S., Lois E., 2000. Impact of Using Biodiesels of Different Origin and Additives on the Performance of a Stationary Diesel Engine. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **122**, 624-631.
- [20] Duffield J., Shapouri H., Graboski M., McCormick R., Wilson R., 1998. U.S. Biodiesel Development: New Markets for Conventional and Genetically Modified Agricultural Fats and Oils. *Agricultural Economic Report* **770**. Disponible on line en: www.ers.usda.gov/publications/aer770/aer770.pdf
- [21] Van Gerpen J. The basics of diesel engines and diesel fuels. Disponible on line en: www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf#search=%22the%20basic%20of%20diesel%20engines%20and%20diesel%20fuels%22
- [22] Lin Y.C., Lee W.J., Wu T.S., Wang C.T., 2006. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel* **85**, 2516-2523.
- [23] Kinast J.A., 2003. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends. *NREL/SR-510-31460*.
- [24] Knothe G., Steidley K.R., 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* **84**, 1004-1009.
- [25] Scholl K.W., Sonrenson S.C., 1993. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. *SAE paper* 930934.
- [26] Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., Crebelli R., De Berardis B., Iamiceli A.L., Gambino M., Iannaccone S., 2004. Emission comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of the Total Environment* **327**, 147-162.

- [27]Murillo S., Míguez J.L., Porteiro J., Granada E., Morán J.C., 2007. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel* **86**, 1765:1771.
- [28]Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., 1987. The properties of gases and liquids. *McGraw Hill*.
- [29]Pérez J., 2007. Modelado cinético-químico del proceso de combustión diesel para la estimación de contaminantes gaseosos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [30]Monyem A., Van Gerpen J.H., Canakci M., 2001. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines. *Transactions of the ASAE* **44(1)**, 35-42.
- [31]Nabi N., Akhter S., Mhia Z.S., 2006. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology* **97**, 372-378.
- [32]Nabi N., Shahadat Z., Rhaman S., Alam Beg M. R., 2004. Behavior of Diesel Combustion and Exhaust Emission with Neat Diesel fuel and diesel-Biodiesel Blends. *SAE paper* 2004-01-3034.

7. PRESTACIONES Y EMISIONES.	221
7.1. INTRODUCCIÓN.	221
7.2. RESULTADOS EN ESTACIONARIO.	221
7.2.1. Prestaciones.	221
7.2.1.1. <i>Par efectivo.</i>	221
7.2.1.2. <i>Consumo específico de combustible.</i>	223
7.2.1.3. <i>Rendimiento efectivo.</i>	224
7.2.2. Condiciones de mezcla de reactivos.	227
7.2.2.1. <i>Dosado absoluto y dosado relativo.</i>	227
7.2.2.2. <i>Gasto másico de EGR y tasa de EGR.</i>	229
7.2.3. Diagnóstico de la combustión.	231
7.2.4. Emisiones.	237
7.2.4.1. <i>Opacidad.</i>	237
7.2.4.2. <i>Emisión másica de partículas.</i>	240
7.2.4.3. <i>Fracción volátil de las partículas.</i>	243
7.2.4.4. <i>Distribuciones de tamaños de partículas.</i>	245
7.2.4.5. <i>Óxidos de nitrógeno.</i>	252
7.2.4.6. <i>Monóxido de carbono.</i>	256
7.2.4.7. <i>Hidrocarburos totales.</i>	257
7.3. RESULTADOS EN TRANSITORIO.	259
7.3.1. Prestaciones.	259
7.3.1.1. <i>Par efectivo y régimen de giro.</i>	259
7.3.1.2. <i>Consumo de combustible.</i>	263
7.3.2. Emisiones.	267
7.3.2.1. <i>Opacidad del humo.</i>	267
7.3.2.2. <i>Óxidos de nitrógeno.</i>	272
7.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 7.	277

7. PRESTACIONES Y EMISIONES.

7.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez presentadas y analizadas en el capítulo anterior las propiedades más importantes de los combustibles, puros y en mezclas, empleados en este trabajo, se exponen en el presente capítulo los resultados y conclusiones obtenidas al ensayar dichos combustibles en un motor Diesel de automoción. Tal y como se explicó en el capítulo 5 (sobre metodología y matriz de ensayos), sólo las mezclas al 30 y 70% de biodiesel fueron ensayadas en motor, además de los combustibles puros. Las mezclas al 5 y 10% de biodiesel, aunque sus propiedades fueron medidas y presentadas en el capítulo anterior, no se ensayaron por limitaciones de tiempo y cantidad disponible de combustible, y por la menor significación de los resultados que podrían obtenerse.

Este capítulo ha sido dividido en dos partes. La primera (apartado 7.2) se dedica a los resultados obtenidos al ensayar los modos estacionarios, seleccionados según se explica en el capítulo 5, mientras que la segunda (apartado 7.3) muestra los correspondientes a las secuencias transitorias, cuya selección también se encuentra en el capítulo 5. Ambos apartados han sido, a su vez, divididos en varias secciones donde se agrupan los resultados en diversas categorías según su naturaleza (prestaciones, emisiones,...). Muchos de los resultados obtenidos en este capítulo, y que son presentados en los apartados siguientes, han sido ya publicados en revistas científicas. Éste es el caso de parte de los resultados obtenidos en los modos estacionarios [1] y en las secuencias transitorias [2].

Para evitar repetir información, las razones que justifican las diferencias existentes entre diesel y biodiesel en cuanto a su comportamiento en el motor no serán nuevamente expuestas. Si se desea, pueden ser consultadas en profundidad en la revisión bibliográfica del capítulo 2 de esta tesis. El análisis de los resultados del presente capítulo está orientado a encontrar diferencias entre los distintos biodiesel en función de su procedencia. En concreto, el nivel de insaturación de los biodiesel y el uso previo del aceite empleado como materia prima han sido tenidos en cuenta durante la interpretación y análisis de los resultados. Este análisis de resultados ha sido realizado mediante el paquete estadístico SPSS, a través de la técnica del análisis de varianza (ANOVA), con un nivel de confianza del 90%.

7.2. RESULTADOS EN ESTACIONARIO.

7.2.1. Prestaciones.

7.2.1.1. Par efectivo.

En la Figura 7.1 se muestra el par efectivo M_e frente al régimen de giro n en cada ensayo realizado, observándose a simple vista que no existieron diferencias importantes al variar el combustible (diesel de referencia, biodiesel puros o mezclas al 30 y 70% de biodiesel). Este resultado, que fue además ratificado estadísticamente con un análisis en SPSS, no es más que una consecuencia de la metodología empleada en los ensayos en modos estacionarios, que como ya se comentó en el capítulo 5 consistió en reproducir, en cada modo, las mismas condiciones de n y M_e (y, por tanto, potencia efectiva N_e). Varios autores, ya comentados en la revisión bibliográfica, también emplearon este criterio de igualdad de n y M_e en sus ensayos (Tsoulakis [3] o Puhan *et al.* [4], entre otros). Otros investigadores, aunque utilizaron criterios distintos (por ejemplo, Senatore *et al.* [5] definieron sus modos de ensayo bajo el criterio igualdad de régimen de giro n

y dosado relativo F_r) también obtuvieron el mismo valor de M_e y N_e en cada modo, independientemente del combustible.

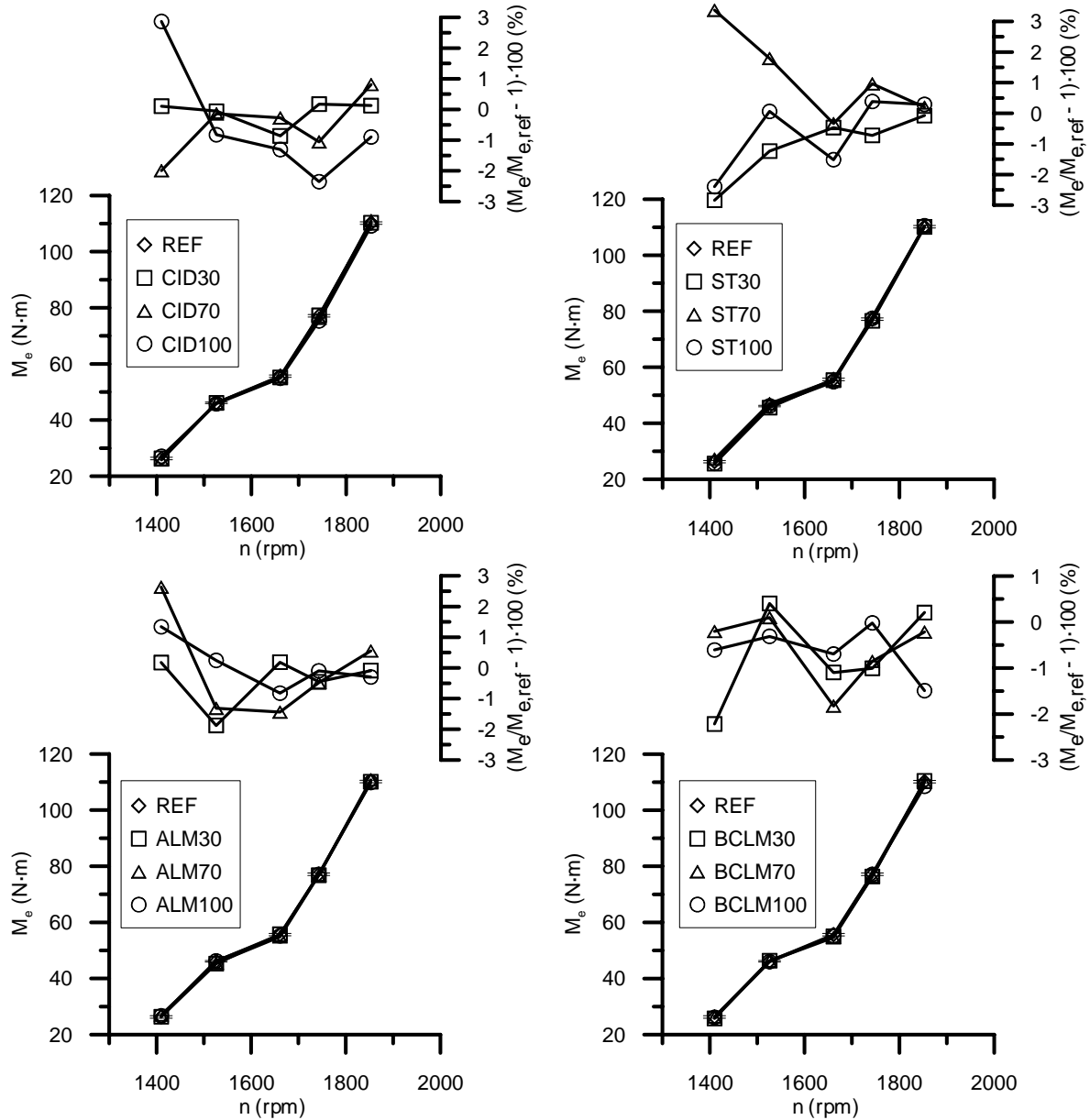


Figura 7.1. Par efectivo frente a régimen de giro.

Los gráficos de la Figura 7.1 también muestran, en el eje de ordenadas derecho, la diferencia relativa (porcentual) del par efectivo M_e obtenido en cada modo con los biodiesel puros y mezclas respecto al obtenido con el gasóleo de referencia. Sin perder de vista que, según lo explicado en el párrafo anterior, no hubo diferencias significativas en cada modo, y que además estas desviaciones porcentuales son mínimas (la máxima es $\pm 3\%$, aproximadamente, según lo observado en la Figura 7.1), es posible realizar un análisis estadístico de las mismas con SPSS. Dicho análisis mostró que las desviaciones porcentuales, tomadas en valor absoluto, eran estadísticamente mayores en el modo de menor pme que en el resto de modos. Sin duda se debe a que el error experimental cometido al buscar el par de consigna en el freno dinamométrico es, en términos relativos, mayor en modos de bajo par.

7.2.1.2. Consumo específico de combustible.

De forma análoga a la figura anterior, en la Figura 7.2 se presenta el consumo específico de combustible g_e en cada ensayo (eje de ordenadas izquierdo) y la diferencia relativa de éste respecto al obtenido con diesel de referencia (eje de ordenadas derecho). En lo que se refiere a consumo específico de combustible, un análisis estadístico confirmó lo que es fácil apreciar a simple vista:

- El consumo específico disminuye claramente con el grado de carga, debido a que al aumentar el régimen y par de los modos, éstos se aproximan a la zona de menor consumo específico del motor.
- El consumo específico aumenta con el contenido en biodiesel del combustible, debido a que, por su menor poder calorífico, es necesario aumentar el consumo de combustible cuando se emplea biodiesel para obtener la misma potencia (apartado 7.2.1.1) que con gasóleo convencional. El incremento medio de g_e respecto a la referencia fue del 4.72% con mezclas al 30% de biodiesel, 11.30% con mezclas al 70% y del 16.14% con biodiesel puro, todos en base másica. Estos datos, aunque algo superiores, correlacionan bien con la pérdida de poder calorífico de las mezclas con biodiesel, que fue del 4.1% con las mezclas al 30% de biodiesel, 9.6% con las del 70% y 13.7% con los biodiesel puros. Esta relación entre consumo específico y poder calorífico también fue empleada en sus discusiones por otros autores, como Hansen *et al.* [6], Turrio-Baldassarri *et al.* [7] o Haas *et al.* [8].

Además, un análisis de varianza ANOVA realizado no al consumo específico sino a las diferencias porcentuales de éste respecto al del diesel (eje de ordenadas derecho en la Figura 7.2) agrupadas en dos factores, el modo y el porcentaje de biodiesel, y un bloque, la procedencia del biodiesel, mostró que:

- Para un mismo combustible, ya sea biodiesel puro o mezcla, el incremento porcentual de consumo específico respecto al de la referencia no es igual en todos los modos. Dicho incremento en el modo de menor pme fue significativamente superior al del resto de modos. Esto es consistente con el hecho de que el incremento de g_e con biodiesel puro, que fue del 16.14% según lo comentado anteriormente, sea ligeramente mayor que el esperado según su poder calorífico. Las razones que pueden justificar este resultado se expondrán en el apartado 7.2.1.3 sobre rendimiento efectivo.
- La procedencia del biodiesel también fue significativa, si bien los valores presentados en la Figura 7.2 no muestran grandes diferencias. Sin perder de vista esta consideración, el consumo específico del biodiesel BCLM, puro y en mezclas, resultó significativamente superior al del resto, mientras que el biodiesel CID proporcionó los menores valores. Los de ST y ALM no fueron estadísticamente diferentes entre sí. Estos resultados serán comentados también en el apartado 7.2.1.3.

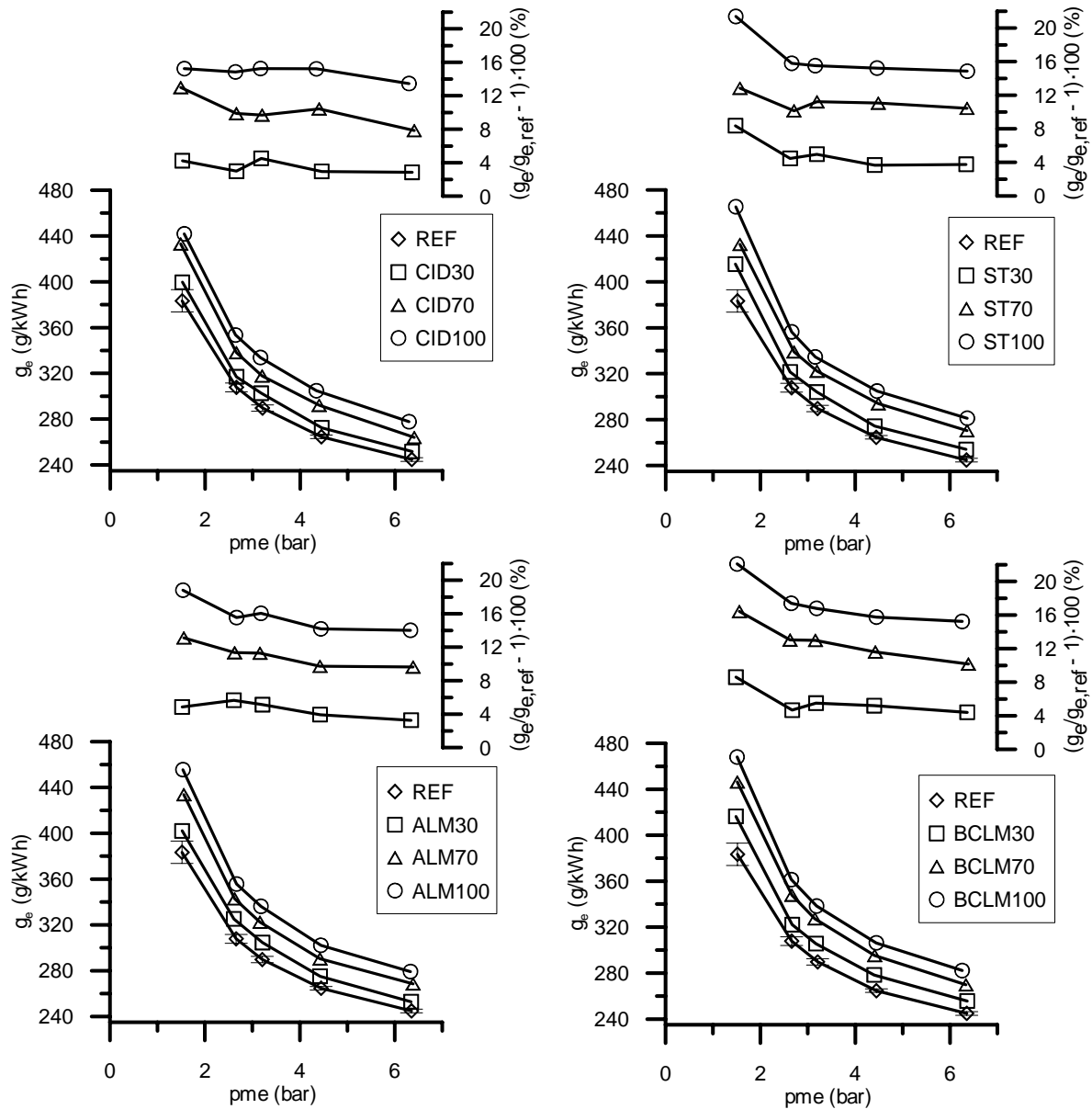


Figura 7.2. Consumo específico de combustible frente a pme .

7.2.1.3. Rendimiento efectivo.

El rendimiento efectivo en cada modo y con cada combustible se presenta en la Figura 7.3. Dos conclusiones se obtienen a simple vista, ambas de ellas confirmadas con un análisis estadístico de los datos:

- El rendimiento efectivo aumenta con el grado de carga, debido a que la contribución negativa de las pérdidas mecánicas sobre la potencia obtenida es cada vez menor al aumentar la carga.
- El rendimiento efectivo es, en cada modo, independiente del contenido en biodiesel de la mezcla combustible, tal y como también encontraron la mayoría de los autores recogidos en la revisión bibliográfica (Canakci *et al.* [9][10], Graboski *et al.* [11][12] o Hamasaki *et al.* [13], entre otros). Este resultado confirma que el motor es igualmente capaz de ser alimentado con diesel o biodiesel, y que el incremento de consumo específico de combustible cuando se utiliza biodiesel, ver apartado 7.2.1.2 y Figura 7.2, se debe únicamente a su menor poder calorífico, ver capítulo 6.

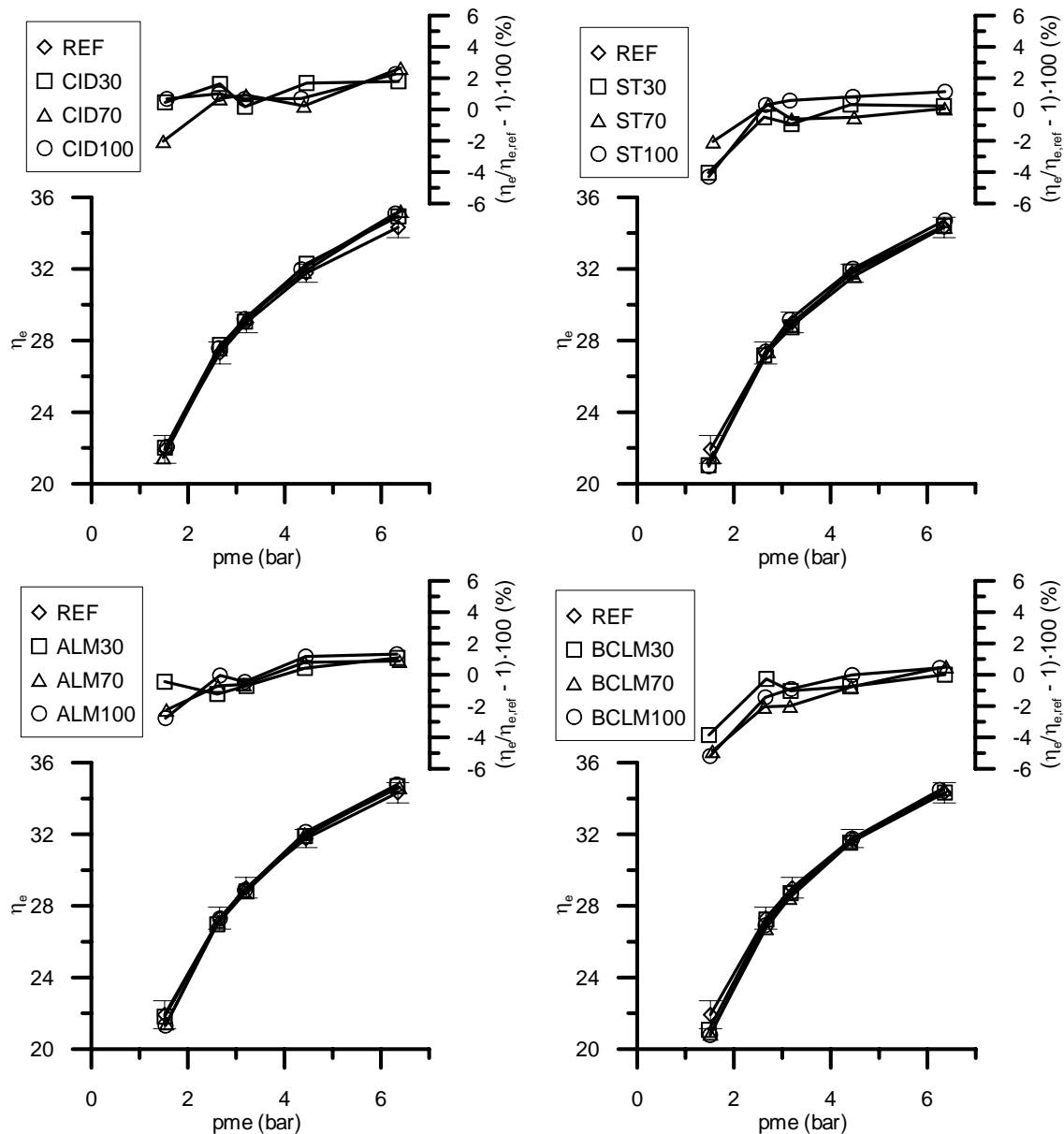


Figura 7.3. Rendimiento efectivo frente a p_{me} .

Como en el caso del consumo específico de combustible, también las diferencias porcentuales de rendimiento respecto a la referencia han sido analizadas mediante un análisis de varianza de dos factores (el modo y el porcentaje) y un bloque (la procedencia del biodiesel). Éstos fueron los resultados obtenidos:

- La diferencia porcentual de rendimiento efectivo respecto al correspondiente al combustible de referencia no es igual en todos los modos. Concretamente, y de forma coherente con el resultado obtenido al analizar los datos de consumo específico, en el modo de más baja carga las diferencias porcentuales de rendimiento respecto a la referencia fueron negativas (esto es, menor rendimiento con biodiesel y sus mezclas que con referencia), y significativamente menores que en el resto de modos. Por el contrario, en el modo de mayor carga dichas diferencias porcentuales fueron positivas (mayor rendimiento del biodiesel y sus mezclas que con diesel de referencia), y significativamente mayores que en los tres modos de menor carga. La Figura 7.4, que presenta para cada porcentaje de mezcla el promedio de los cuatro biodiesel (CID, ST, ALM y BCLM), ilustra gráficamente estos resultados. Varias razones pueden explicar estos resultados:

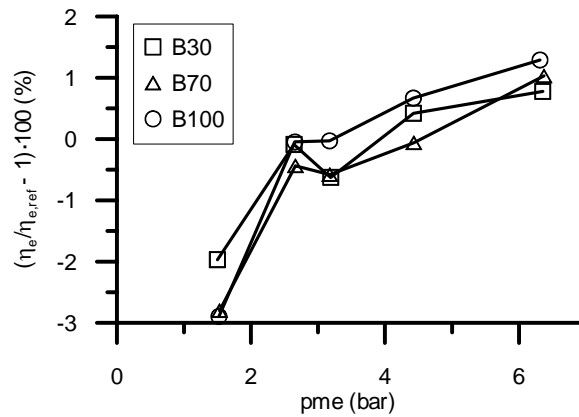


Figura 7.4. Diferencias porcentuales promedio de rendimiento efectivo frente a *pme*.

- ✓ Las diferencias encontradas entre modos de funcionamiento pueden ser debidas a errores de medición de consumo de combustible y potencia efectiva, ya que ambas magnitudes intervienen en el cálculo del consumo específico y el rendimiento efectivo. No obstante, se debe recordar que cada uno de los valores presentados en la Figura 7.2 y Figura 7.3 son el promedio de varias medidas tomadas durante el ensayo descartando previamente los atípicos (alrededor del 10% de las medidas), lo cual constituye un primer filtrado, y que dichos valores promedio obtenidos han sido analizados con SPSS conjuntamente (es decir, todos los porcentajes de mezcla de todos los biodiésel), lo que constituye un segundo filtrado que otorga mayor fiabilidad a las conclusiones del análisis estadístico. Por tanto, se concluye que el menor rendimiento del biodiésel en baja carga y mayor rendimiento en alta carga no se debe a errores experimentales.
- ✓ En baja carga, las temperaturas y presiones en la cámara de combustión tras la compresión son relativamente bajas, al igual que la presión de inyección, y la turbulencia es menor debido al menor régimen de giro. Estas condiciones dificultan el proceso de atomización, evaporación y englobamiento de aire de un combustible más viscoso y menos volátil, como el biodiésel, lo cual se puede traducir en una pérdida de rendimiento. Al aumentar la carga, las diferencias de viscosidad y volatilidad entre combustibles tienen menos importancia durante la combustión, y la mayor lubricidad y el adelanto de la inyección (ver apartado 7.2.3) con biodiésel pueden aumentar ligeramente el rendimiento efectivo, tal y como ya se comentó en la revisión bibliográfica.
- Aunque los valores presentados en las gráficas de la Figura 7.3 no muestran diferencias grandes, la procedencia del biodiésel también resultó estadísticamente significativa. El rendimiento efectivo del biodiésel BCLM fue significativamente menor que el del resto, mientras que el rendimiento del biodiésel CID fue mayor. Los biodiésel ST y ALM no fueron estadísticamente diferentes. Estos resultados son coherentes con los anteriormente comentados sobre consumo específico de combustible. De entre los procedentes de aceites usados, el de menor estrés térmico (CID) tuvo mayor rendimiento y menor consumo específico que el resto (ST y BCLM). No obstante, si esta tendencia fuese consistente cabría esperar que el procedente de aceite sin usar (ALM) tuviese mayor rendimiento (y menor consumo) que todos los demás, y no fue así. No parece, pues, que el uso previo del aceite pueda influir en estos parámetros, tal y como encontraron Canakci *et al.* [9][10]. Tampoco el poder calorífico parece ser responsable de estas pequeñas diferencias, pues el biodiésel de menor poder calorífico, CID, fue el que proporcionó menores valores de consumo específico y mayores rendimientos, si bien el avance del

proceso de oxidación y la aparición de peróxidos pudo haber alterado dicho poder calorífico, según lo expuesto en la revisión bibliográfica (Monyem *et al.* [14][15], Villajos [16]). Por último, tampoco la longitud de cadena y/o el grado de insaturación (ALM fue el de mayor longitud e insaturación) parece justificar estas diferencias. También Haas [8] encontró que el grado de saturación no era significativo para explicar las diferencias de consumo. Como se ha dicho, el estado de oxidación de los biodiesel, con la consiguiente aparición de peróxidos en el combustible y modificación de su poder calorífico, pudo ser responsable de estas diferencias, que en cualquier caso fueron muy pequeñas, tal y como se ha comentado al comienzo de este párrafo. No obstante, el mismo análisis estadístico efectuado con un nivel de confianza del 95% (en vez del 90% habitual en esta tesis) mostró, contrariamente, que estas diferencias no eran estadísticamente significativas.

7.2.2. Condiciones de mezcla de reactivos.

7.2.2.1. Dosado absoluto y dosado relativo.

En la Figura 7.5 se presentan los valores de dosado absoluto (\dot{m}_f / \dot{m}_a). Se aprecia que este parámetro es mayor al aumentar el contenido en biodiesel de la mezcla combustible, resultado que fue confirmado mediante un análisis estadístico. La razón de ello reside en que, mientras que la cantidad de aire admitido en el motor es aproximadamente la misma en cada modo (por la condición metodológica de igualdad de tasa de EGR, ver capítulo 5 y apartado 7.2.2.2), el consumo de combustible fue mayor al aumentar la proporción de biodiesel, según se comentó en el apartado 7.2.1.2. El mismo análisis estadístico mostró que el modo, aunque en menor medida que la proporción de biodiesel, también era significativo. Todos los modos resultaron estadísticamente diferentes entre sí, y se confirmó, tal y como parece observarse en los gráficos de la Figura 7.5, que el dosado absoluto del modo G ($p_{me} = 3.17$ bar) es menor, a pesar de su mayor carga, que el del modo F ($p_{me} = 2.54$ bar).

Las diferencias porcentuales respecto al combustible de referencia, mostradas también en la Figura 7.5, fueron, en términos medios, del 3.3% con las mezclas al 30% de biodiesel, 10.7% con las del 70% y 15.0% con lo biodiesel puros. Además, un análisis estadístico de estos datos mostró que:

- Las diferencias relativas respecto del diesel de referencia no fueron dependientes del modo. Esto es, dichas diferencias fueron estadísticamente iguales en todos los modos ensayados.
- La procedencia del biodiesel sí resultó significativa. BCLM mostró los mayores incrementos de dosado respecto, y CID los menores. Conviene recordar que, de forma coherente, BCLM y CID también presentaron el mayor y menor incremento de consumo específico respecto al de referencia, respectivamente (ver apartado 7.2.1.2. Sin embargo, sí existe una pequeña diferencia respecto a lo obtenido al analizar las diferencias relativas de consumo específico. Las diferencias de dosado de BCLM y ST no fueron estadísticamente distintas entre sí, pero sí superiores a las de ALM y CID, que tampoco se diferenciaron estadísticamente. Por tanto, el incremento de dosado absoluto con biodiesel es aún mayor en los biodiesel procedentes de aceites con elevado estrés térmico, y más bajo en los de aceite usado con menor estrés térmico y aceite sin usar.

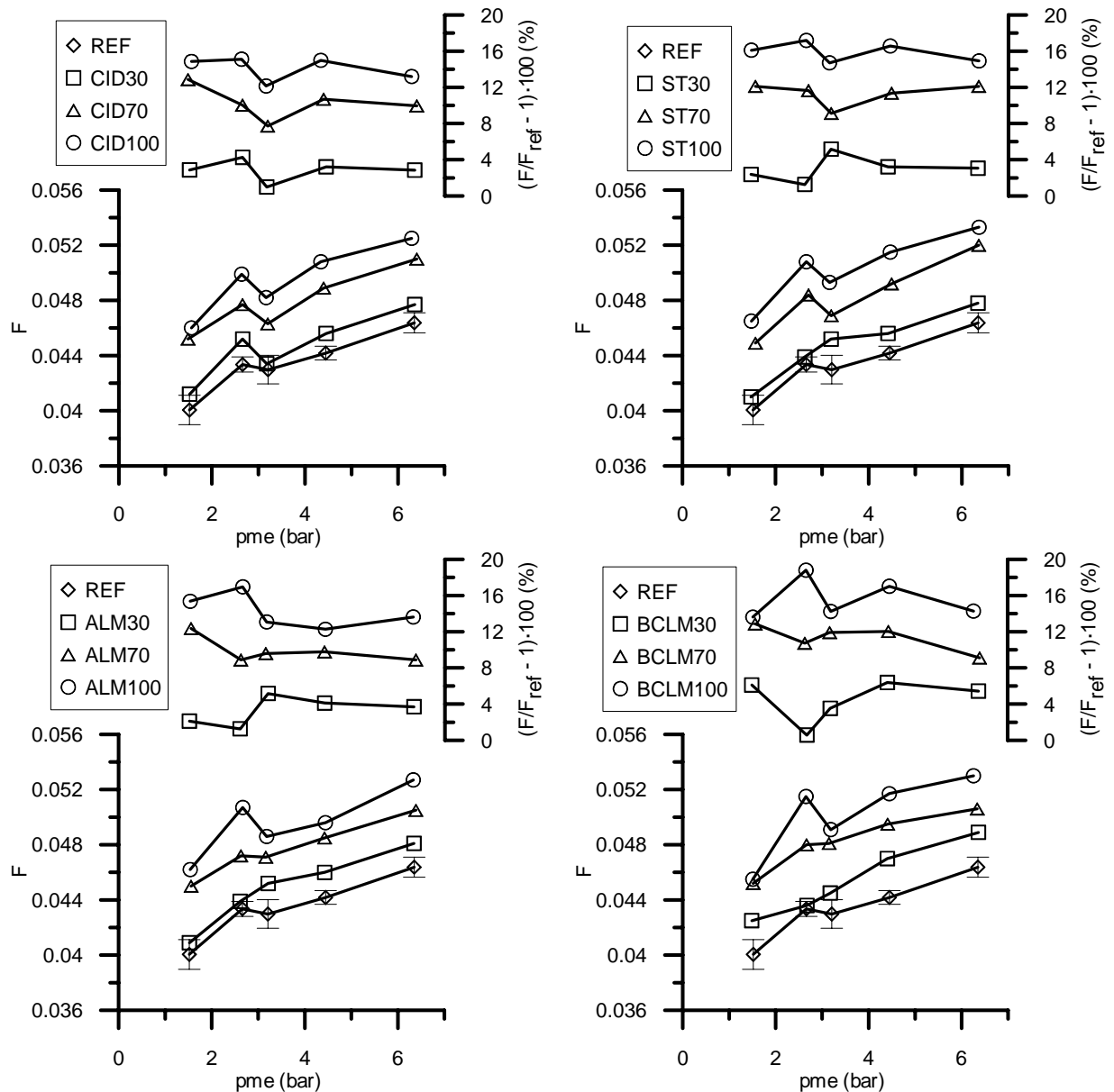


Figura 7.5. Dosado absoluto F frente a pme .

Más importante que el dosado absoluto es el dosado relativo F_r , que compara el dosado absoluto F con el dosado estequiométrico F_{est} del combustible ensayado. Los valores de dicha variable y las variaciones porcentuales respecto a la referencia se representan en la Figura 7.6. En ella se observa que el mayor dosado absoluto antes comentado del biodiesel y sus mezclas se ve compensado con el también mayor dosado estequiométrico (ver capítulo 6), de manera que no existen diferencias apreciables de dosado relativo con el combustible. Aunque un análisis estadístico mostró que el dosado relativo del combustible de referencia era significativamente mayor que los del 30 y 100%, pero igual que el del 70%, las diferencias entre los cuatro porcentajes de mezcla fueron muy pequeñas y no hubo tendencia, ni creciente ni decreciente, al aumentar el contenido de biodiesel en el combustible. Por ello se concluye que el dosado relativo en cada modo fue independiente del combustible ensayado, y que, consecuentemente, los modos ensayados tienen el mismo valor de régimen, par y tasa de EGR (por metodología empleada) y de dosado relativo (como resultado). Senatore *et al.* [5] aplicaron y obtuvieron una metodología y resultado similares. Estos autores definieron

sus modos a régimen y dosado relativo constantes, y encontraron como resultado el mismo par en cada modo, independientemente del combustible.

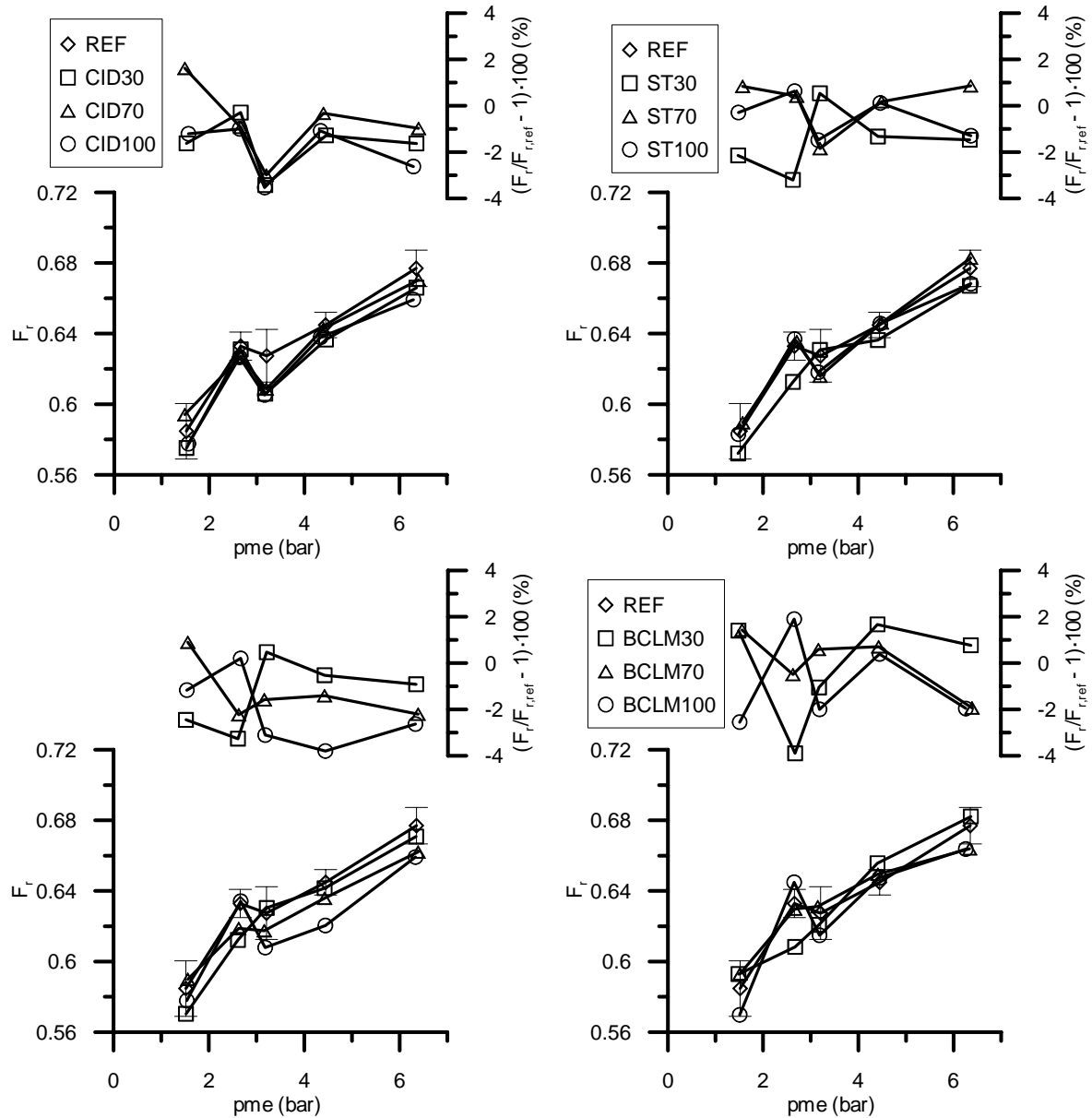


Figura 7.6. Dosado relativo F_r frente a pme .

7.2.2.2. Gasto másico de EGR y tasa de EGR.

El gasto másico y la tasa de EGR en los ensayos, definida ésta última según la ecuación (7.1), se presentan en la Figura 7.7 y Figura 7.8, respectivamente. Como en el caso del par efectivo, ver apartado 7.2.1.1, no se observan diferencias apreciables con el combustible utilizado, ni a simple vista ni con un análisis estadístico en SPSS. De nuevo este resultado es tan sólo una consecuencia de la metodología de ensayo, la cual fijaba el valor de tasa de EGR (además del de régimen y par) para cada modo, con independencia del combustible ensayado. La importancia de la tasa de EGR y sus implicaciones se discutieron ampliamente en el capítulo 5 de esta tesis, y el caudal másico de EGR se emplea en apartados posteriores de este capítulo para explicar algunos resultados obtenidos.

$$EGR = \frac{\dot{m}_{EGR}}{\dot{m}_{EGR} + \dot{m}_a} 100 \quad (7.1)$$

donde:

EGR : tasa de gases de escape recirculados, en %.

\dot{m}_a, \dot{m}_{EGR} : caudal másico de aire y de gases de escape recirculados, respectivamente.

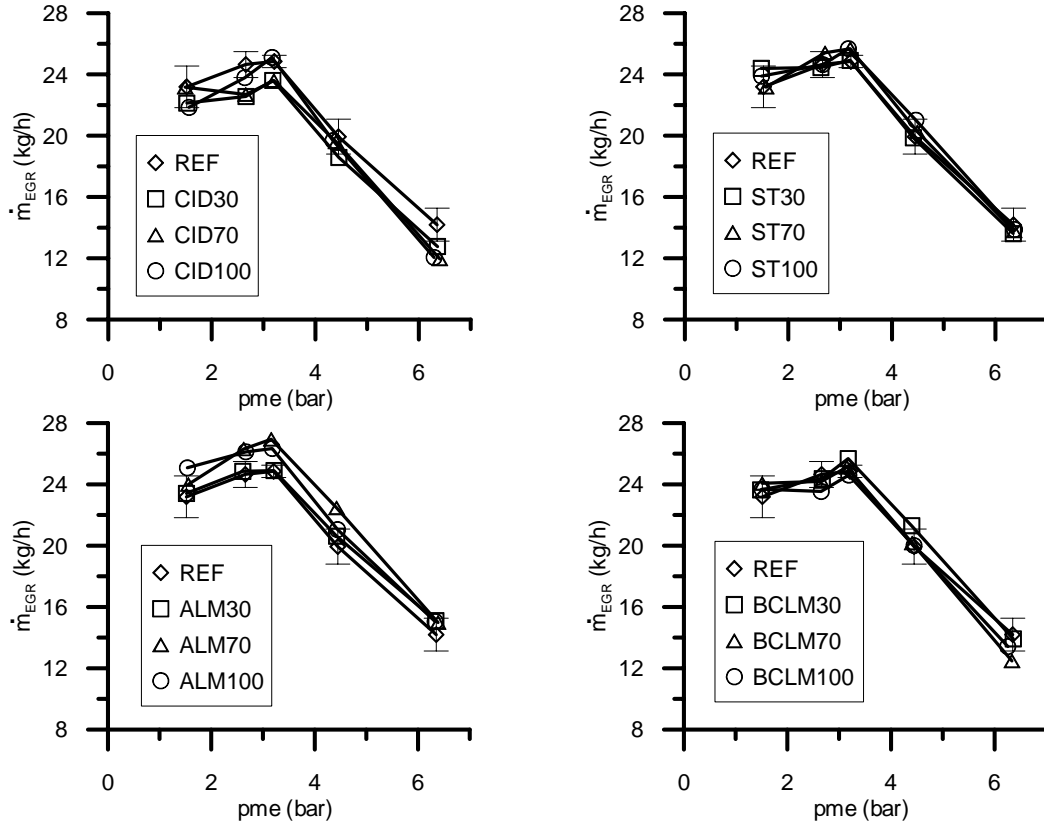


Figura 7.7. Gasto másico de EGR frente a pme .

Las diferencias porcentuales respecto a la tasa de EGR obtenida con el combustible de referencia (eje de ordenadas derecho de la Figura 7.8) también fueron analizadas estadísticamente. Los resultados mostraron que dichas diferencias fueron mayores en el modo de mayor pme , que es también el modo de menor tasa de EGR, según se observa en la Figura 7.8. Este resultado, idéntico al obtenido al analizar el par efectivo, se debe nuevamente a que el error experimental cometido al buscar la tasa de EGR de consigna en cada modo es mayor cuanto menor es su valor.

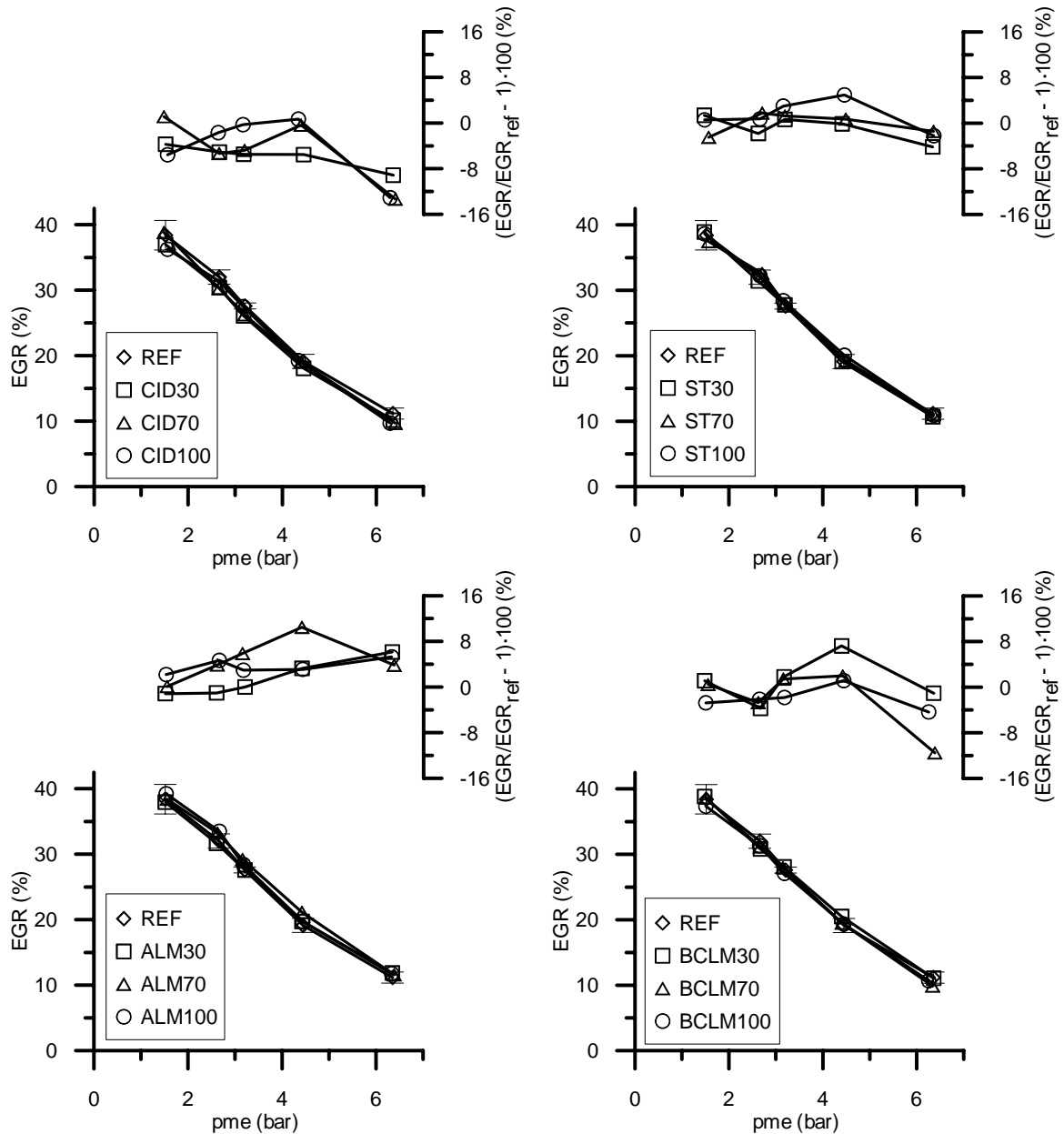


Figura 7.8. Tasa de EGR frente a *pme*.

7.2.3. Diagnóstico de la combustión.

En el anexo B, apartado B.1, se presentan las curvas de presión obtenidas con el captador piezoeléctrico, además de las curvas de temperatura media (B.2), derivada del calor liberado, *DQL* (B.3) y calor liberado acumulado, *QL* (B.4), obtenidas estas últimas con un modelo de una zona para el diagnóstico de la combustión, presentado en el capítulo 5 de esa tesis. Debido a un fallo en el captador durante los ensayos del biodiesel CID, no se pudo realizar diagnóstico a este combustible y sus mezclas. Dichas curvas muestran que el proceso de combustión no se ve significativamente modificado con el uso de biodiesel o mezclas diesel-biodiesel. Se observa que la forma de estas curvas no varía significativamente con el uso de biodiesel o mezclas diesel-biodiesel, obteniéndose, en todos los modos ensayados y con todos los combustibles, la misma evolución temporal de las variables antes mencionadas.

No obstante, pequeñas diferencias pueden observarse al hacer un análisis más profundo de esta información. La Figura 7.9 presenta la presión máxima alcanzada en la

cámara de combustión. Se observa claramente que la presión máxima es mayor al aumentar el grado de carga, resultado obvio, y que dicha presión es también mayor al aumentar el contenido de biodiesel en el combustible. Un análisis estadístico de estos valores confirmó que los biodiesel puros alcanzaban mayores presiones que el resto de combustibles, y que el diesel de referencia proporcionó los menores valores de presión máxima, tendencia también recogida en bibliografía [5][17]. Las diferencias entre las mezclas al 30 y 70% no fueron estadísticamente significativas. La razón de este incremento en la presión al usar biodiesel no es una mayor introducción de energía en el caso del biodiesel, ya que como se ha explicado los ensayos se realizaron a igualdad de régimen y par efectivo y la energía liberada en el cilindro (ver anexo B, curvas de QL) es constante con el tipo de combustible. El incremento de presión máxima con biodiesel se debe a un ligero adelanto de la combustión, como se discutirá posteriormente en la Figura 7.11.

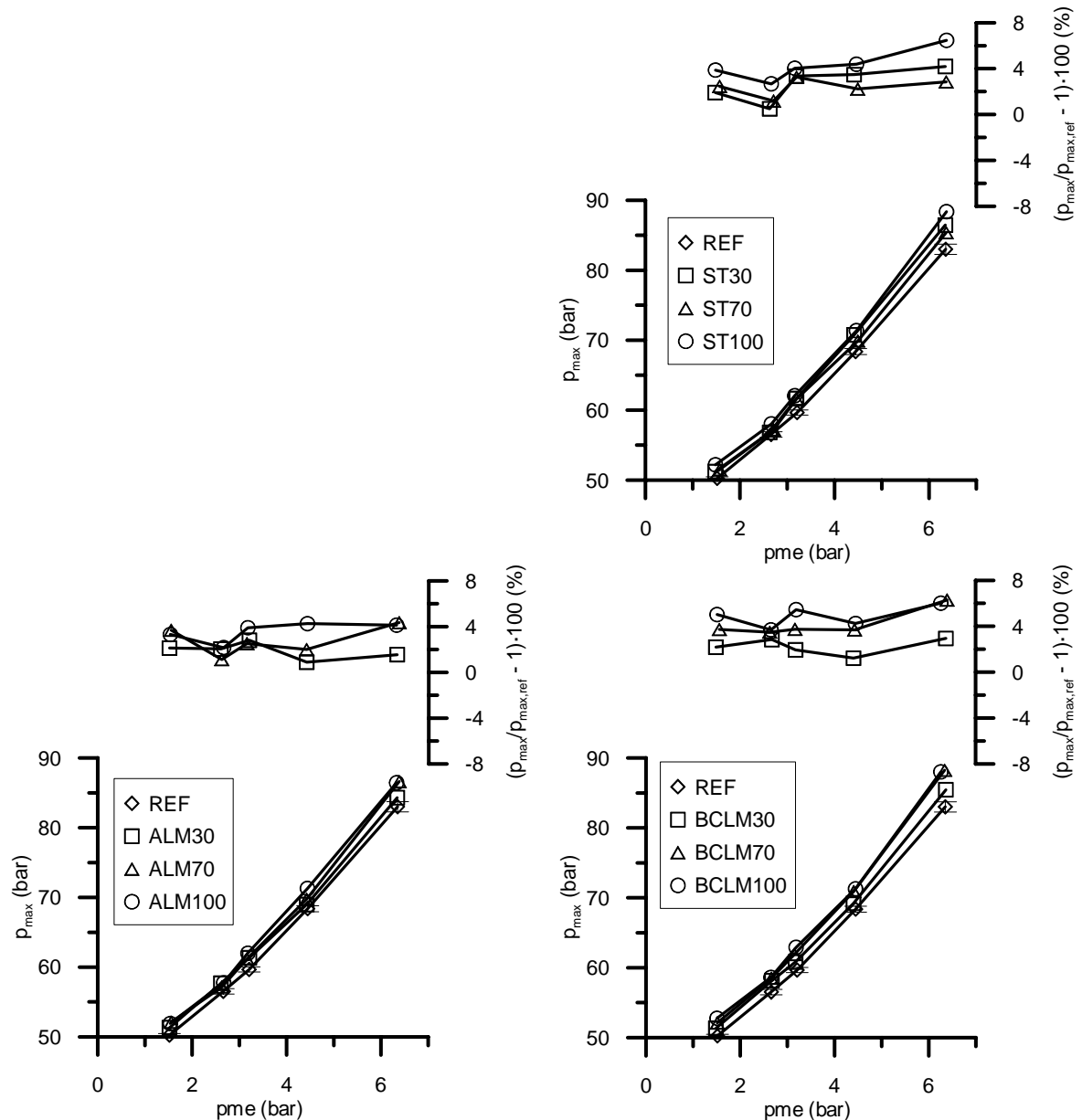


Figura 7.9. Presión máxima en el interior de la cámara frente a p_{me} .

También las diferencias porcentuales respecto al combustible de referencia fueron estudiadas estadísticamente, concluyéndose que:

- El modo de mayor *pme* (modo H) proporcionó las mayores diferencias porcentuales de presión máxima en el cilindro respecto de la alcanzada con combustible de referencia, y el modo F (*pme* = 2.65 bar) las menores diferencias.
- El biodiesel BCLM alcanzó, de forma estadística, mayores presiones máximas que los biodiesel ST y ALM, que no fueron estadísticamente diferentes entre sí. Por tanto, ni el estrés térmico de la materia prima empleada en la elaboración del biodiesel ni el índice de yodo parecen tener influencia sobre la presión máxima alcanzada en el interior de la cámara. Otras variables no consideradas pueden ser responsables de estas diferencias que, en todo caso, son mínimas y pueden deberse únicamente a la variabilidad experimental.

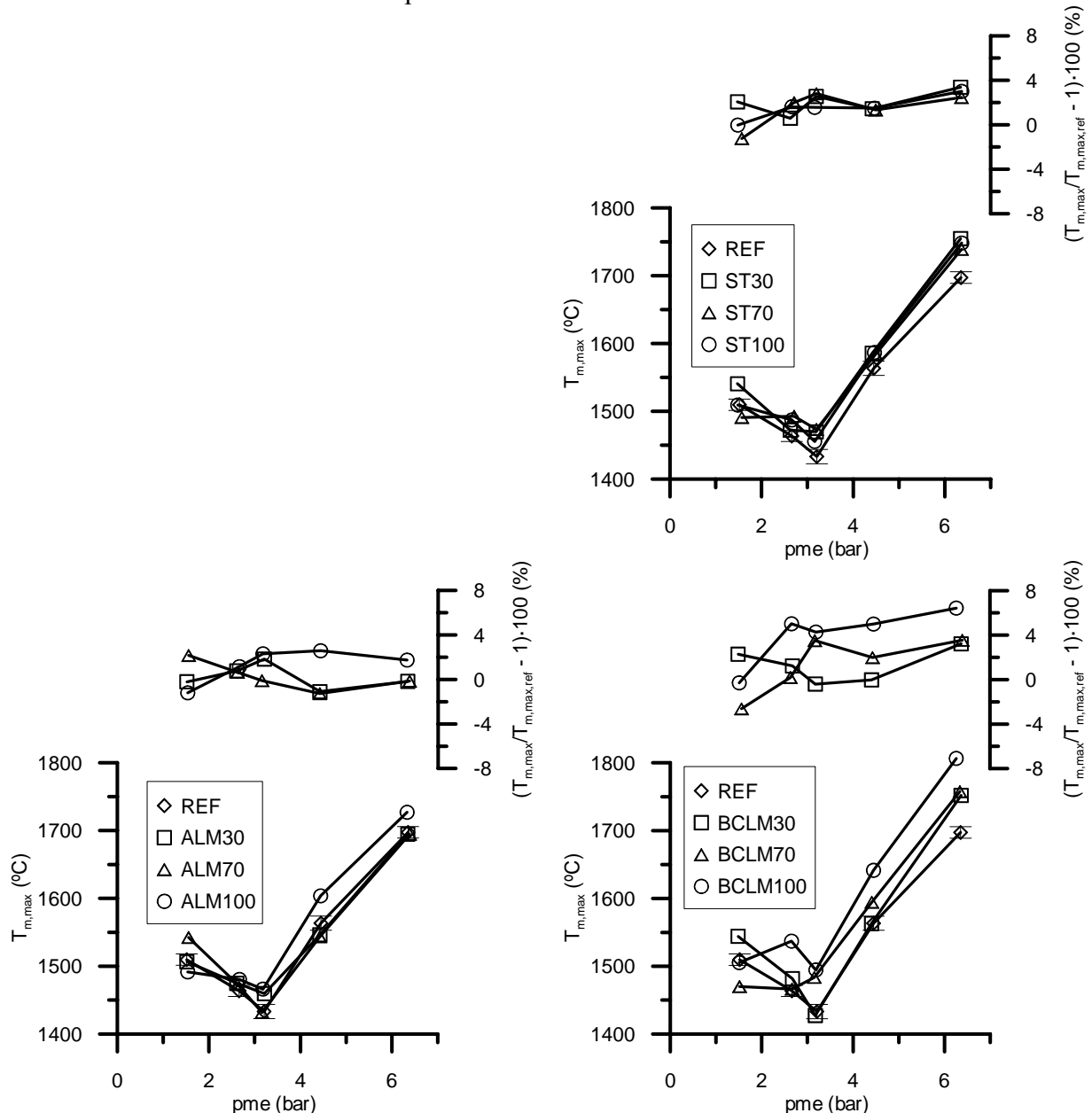


Figura 7.10. Temperatura media máxima en el interior de la cámara, frente a *pme*.

La Figura 7.10 muestra la temperatura media máxima alcanzada en el interior del cilindro en cada ensayo. Aunque según lo mostrado en la figura dicha temperatura parece aumentar al emplear biodiesel, un análisis estadístico mostró que el porcentaje de biodiesel no fue, en la mayoría de los casos, un factor significativo. Tan sólo la temperatura media máxima alcanzada con biodiesel puro fue estadísticamente mayor

que la alcanzada con diesel de referencia, como también encontraron Senatore *et al.* [5]. El modo ensayado sí resultó significativo, siendo los valores de temperatura media máxima alcanzada en todos ellos estadísticamente diferentes. En concreto, el modo H ($pme = 6.34$ bar) fue el de mayor temperatura media máxima, y el modo G ($pme = 3.17$ bar) el de menor temperatura, coincidiendo con el mayor valor de gasto másico de EGR según lo mostrado en la Figura 7.7.

Nuevamente las diferencias relativas de esta temperatura respecto de la obtenida con la referencia fueron analizadas:

- Las mayores diferencias respecto al combustible de referencia se obtuvieron en el modo de mayor pme , y las menores diferencias en el de menor pme , si bien estos resultados no fueron estadísticamente significativos en todos los casos.
- De manera estadística, el biodiesel ALM alcanzó menor temperatura media máxima que los biodiesel ST y BCLM, que no fueron estadísticamente distintos entre sí. Aunque este resultado podría indicar una dependencia del índice de yodo (ALM es el biodiesel ensayado de mayor índice de yodo), lo cierto es que las mayores temperaturas fueron alcanzadas por BCLM, que no es el biodiesel de menor índice de yodo. Por el contrario, el uso previo del aceite empleado como materia prima sí puede tener efecto según los resultados obtenidos, pues el biodiesel ALM procede de aceite sin usar, mientras que ST y BCLM proceden de aceite usado, ambos con alto estrés térmico. No obstante, las diferencias obtenidas al comparar materias primas fueron muy pequeñas, en torno al 1%, que al igual que en caso de la presión máxima pueden ser fruto de la variabilidad experimental.

Finalmente, los ángulos de inicio de la combustión y del 25, 50 y 75% de masa quemada se muestran en la Figura 7.11. En estas gráficas, el punto muerto superior (PMS) es la referencia angular, 0 °CA, siendo ángulos positivos los posteriores al PMS, y negativos los anteriores al PMS. Se observa que independientemente del combustible ensayado la combustión se adelanta al incrementar la pme , debido con total seguridad al adelanto de la inyección aunque no se disponga de ficheros de levantamiento de aguja (si bien la disminución del tiempo de retraso con el grado de carga también influye). De forma general, a medida que se incrementa el grado de carga, el proceso de combustión se alarga en términos de ángulo debido al mayor régimen de giro y a la mayor cantidad de masa de combustible que se quema. Este alargamiento de la combustión se hace particularmente acusado para los modos de máximo EGR.

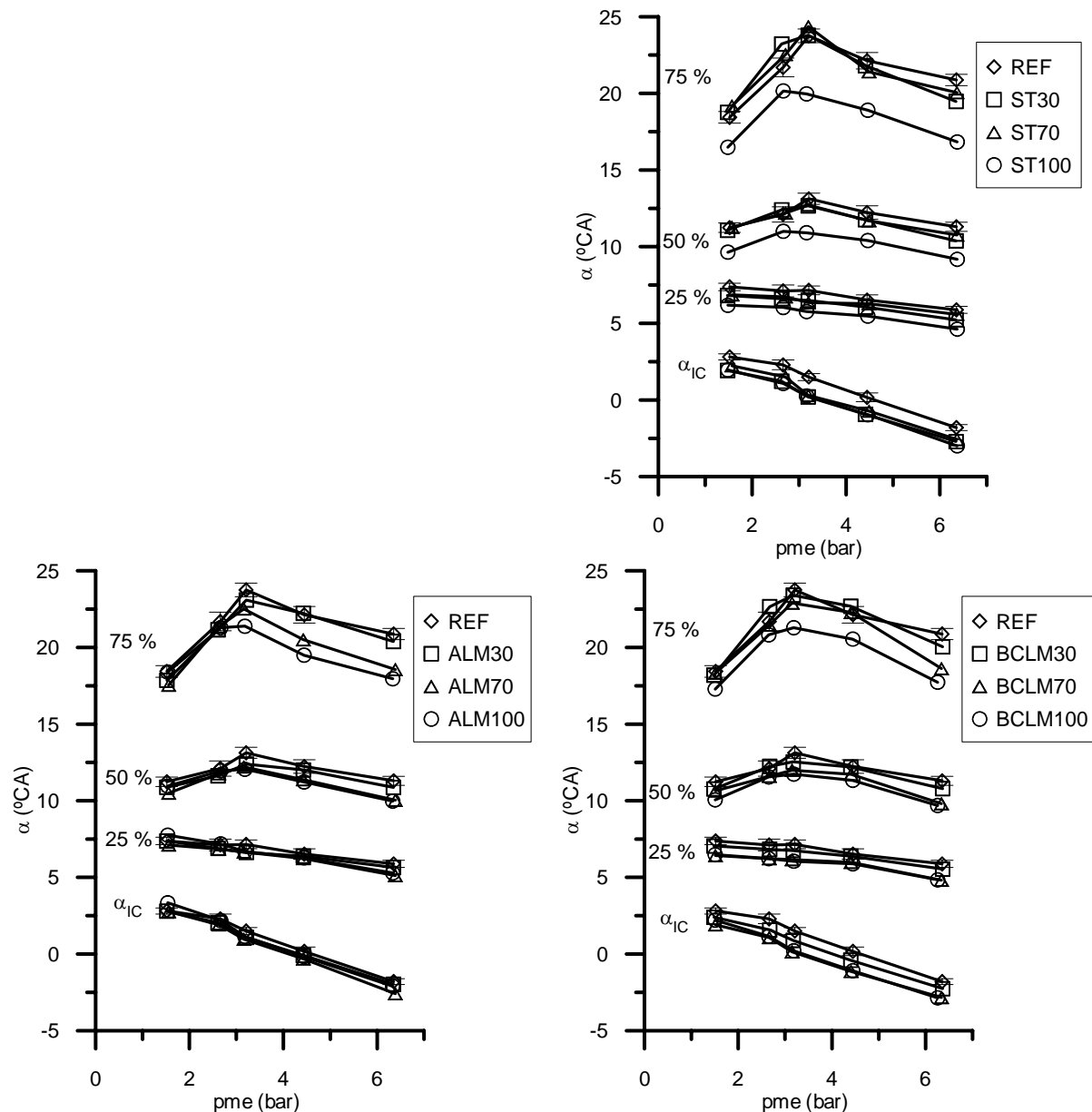


Figura 7.11. Ángulos de inicio de la combustión y 25, 50 y 75% de masa quemada, frente a *pme*.

Las diferencias entre el ángulo de inicio de la combustión con mezclas y biodiesel puros respecto del obtenido con diesel de referencia también han sido estudiadas. De manera diferente a apartados anteriores, en este caso se han analizado las diferencias absolutas, no porcentuales, porque la referencia numérica es arbitraria. Este análisis concluyó que:

- La variación del ángulo de inicio de la combustión de los biodiesel respecto del ángulo obtenido con diesel es menor en el modo de menor carga (modo C') que en cualquier otro modo, debido posiblemente al efecto conjunto y contrapuesto de dos factores, a saber, volatilidad/viscosidad y número de cetano. En condiciones de baja carga, donde las temperaturas y presiones en la cámara son pequeñas, la menor volatilidad y mayor viscosidad del biodiesel dificultan su evaporación, atomización y posterior combustión, contrarrestando así el ligeramente mayor número de cetano del biodiesel, por lo que el ángulo de retraso puede ser muy similar para diesel y biodiesel. Por el contrario, en alta carga las temperaturas y presiones en la cámara en el momento de la inyección son elevadas, y la viscosidad y volatilidad de un combustible son menos importante. En estas condiciones, el biodiesel sí puede

disminuir el ángulo de retraso respecto del diesel, adelantando de esta forma el inicio de la combustión.

- La procedencia del aceite empleado como materia prima resultó estadísticamente significativa en las variaciones de ángulo de inicio de la combustión. El biodiesel ALM proporcionó un inicio de la combustión más retrasado que los biodiesel BCLM y ST. De entre éstos, el de mayor adelanto de la combustión fue ST, aunque las diferencias entre ambos no fueron significativas. En consecuencia, el inicio de la combustión puede estar afectado tanto por el uso previo del aceite de partida (ALM procedente de aceite sin usar y BCLM y ST procedentes de aceites usados con alto estrés térmico), como por su nivel de insaturación (en orden decreciente de índice de yodo: ALM, BCLM y ST, tal y como se observa en la Figura 7.12). Parece que esta última posibilidad es la más acertada, pues cuanto mayor es la insaturación de un biodiesel menor es su número de cetano, ver capítulo 2, retrasándose su combustión debido al mayor tiempo de retraso.

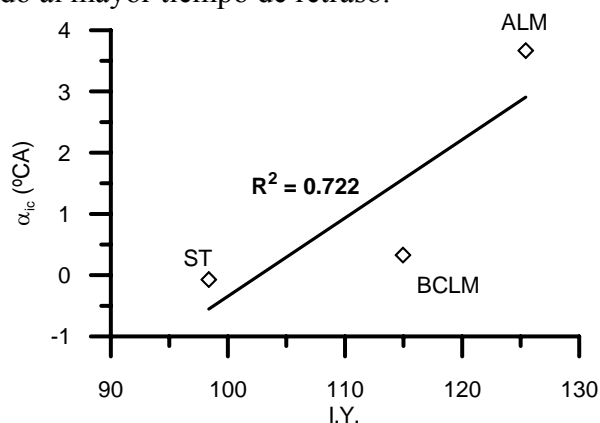


Figura 7.12. Ángulo de inicio de la combustión de cada biodiesel (promedio del 30, 70 y 100%), frente al índice de yodo.

Esta misma información es presentada también en términos temporales (en vez de angulares) en la Figura 7.13, donde el instante inicial ($t = 0$ s) es, para cada modo y combustible, aquél en el que se inició la combustión. Se observa que el proceso de combustión es, en general, más rápido en el caso del biodiesel puro, a pesar del probable alargamiento de la inyección, siendo estas diferencias mayores al aumentar el grado de carga (ambos resultados comprobados estadísticamente). Sin embargo, las diferencias entre el diesel de referencia y las mezclas con biodiesel fueron pequeñas, e incluso llegaron a observarse mayores velocidades de combustión en el caso del diesel para muchos de los modos ensayados. La mayor velocidad de combustión del biodiesel puro, especialmente en modos de alta carga, se puede justificar por su contenido en oxígeno, que disminuye la necesidad estequiométrica de aire, hecho más importante en condiciones de trabajo con alto dosado (alta carga). En cuanto a la influencia de la materia prima, el biodiesel ALM fue el de mayor velocidad de combustión, por lo que parece que la insaturación del biodiesel aumenta esta velocidad, compensando así el hecho de que la combustión empiece más retrasada, según lo expuesto anteriormente. No obstante, la conclusión acerca de la velocidad de la combustión y el grado de insaturación no es clara, puesto que el biodiesel con menor velocidad de combustión, biodiesel BCLM, no fue el de menor insaturación.

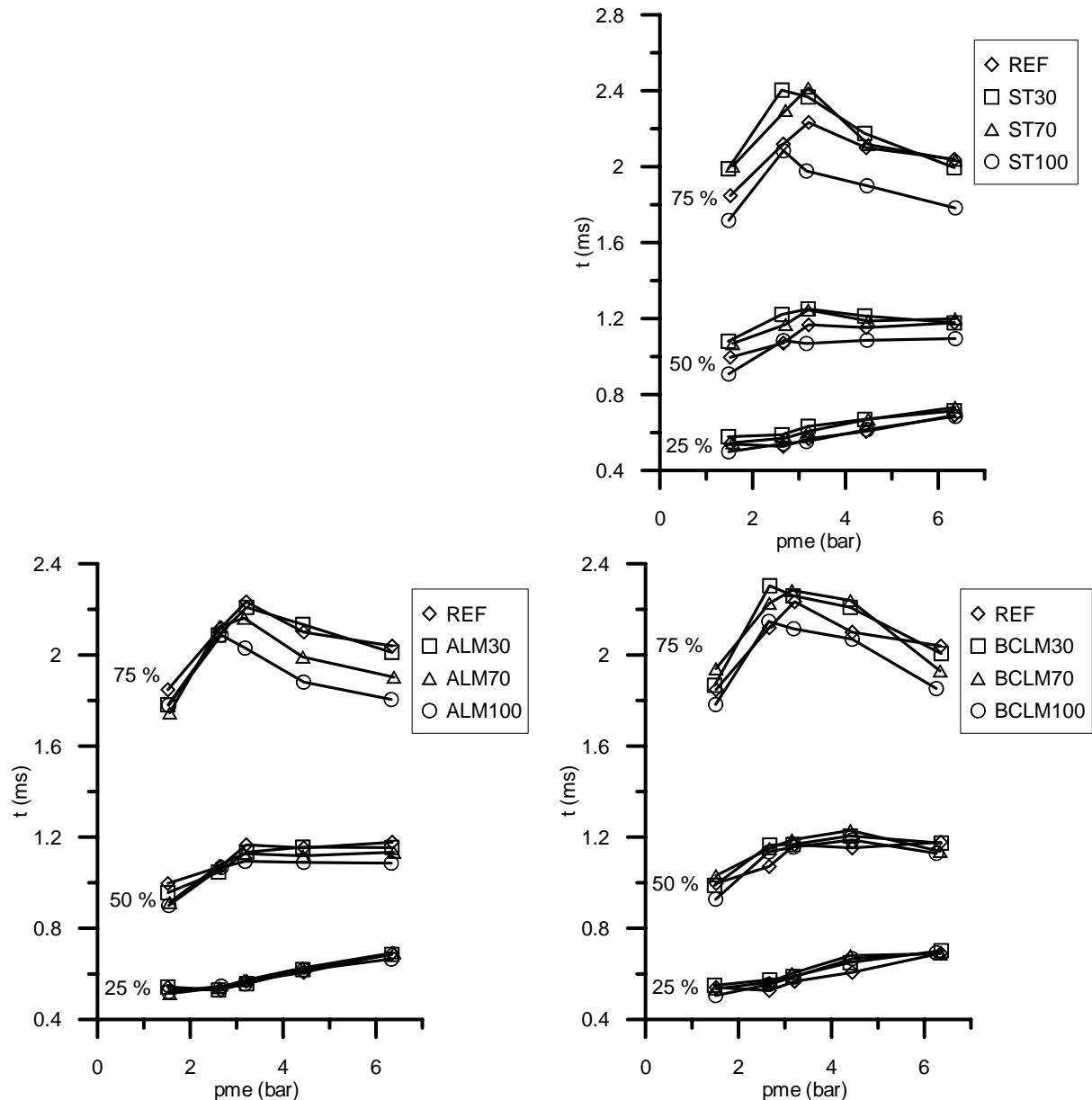


Figura 7.13. Tiempos en los que se alcanza el 25, 50 y 75% de masa quemada, frente a pme .

7.2.4. Emisiones.

7.2.4.1. Opacidad.

La opacidad del humo, en FSN y en %, fue medida con dos opacímetros, presentados ambos en el capítulo 4. La Figura 7.14 muestra, en el mismo gráfico, los valores obtenidos con los dos opacímetros para todos los modos ensayados y con todos los porcentajes de mezcla de los biodiesel, junto con las ecuaciones propuestas por AVL [18], ecuación (7.2), y por Lapuerta *et al.* [19], ecuación (7.3), para correlacionar ambas medidas. Se observa que los valores ajustan perfectamente a la ecuación propuesta por estos últimos. Demostrada la correspondencia de las medidas con ambos opacímetros, de aquí en adelante se mostrarán y analizarán sólo los datos obtenidos con el opacímetro AVL 415. A partir de estos resultados de opacidad en FSN se ha estimado la concentración de hollín emitida en mg/m^3 por medio de la correlación de Christian *et al.* [20], y posteriormente se ha pasado a g/kWh .

$$N(\%) = 0.12 \cdot FSN^3 + 0.62 \cdot FSN^2 + 3.96 \cdot FSN \quad (7.2)$$

$$N(\%) = 0.0068 \cdot FSN^3 + 1.007 \cdot FSN^2 + 2.5001 \cdot FSN \quad (7.3)$$

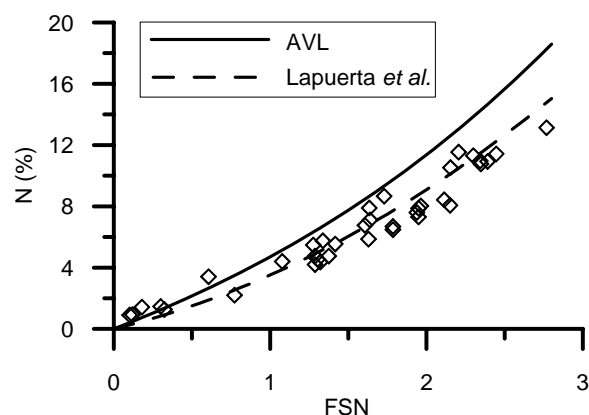


Figura 7.14. Correlación entre las medidas obtenidas con ambos opacímetros.

La Figura 7.15 muestra, para cada combustible y modo ensayado, la masa de hollín emitida (estimada a partir de los resultados de opacidad). Un análisis estadístico de los datos confirmó que la proporción de biodiesel en la mezcla combustible es significativa, resultando una notable disminución del hollín al aumentar el porcentaje de biodiesel. La mayoría de autores comentados en bibliografía, como Hansen *et al.* [21], Schumacher *et al.* [22], Bagley *et al.* [23] o Lapuerta *et al.* [24], también encontraron menor emisión de hollín al emplear biodiesel. Las razones de esta disminución fueron ampliamente desarrolladas en el capítulo 3 de esta tesis, por lo que no se comentarán nuevamente.

La reducción porcentual de masa de hollín respecto a la obtenida con diesel de referencia, datos mostrados en el eje de ordenadas derecho de la Figura 7.15, fue también analizada estadísticamente en SPSS con un modelo ANOVA de dos factores (modo y porcentaje de biodiesel) y un bloque (procedencia del biodiesel). Las conclusiones derivadas de dicho análisis fueron:

- No sólo la presencia de biodiesel en el combustible resultó significativa, tal y como ya se ha discutido (mayores reducciones de emisión de hollín al aumentar su porcentaje) sino también el modo ensayado (mayores reducciones de emisión de hollín con biodiesel en el modo de mayor *pme*, resultado que se aprecia fácilmente en la Figura 7.17). El resto de modos no fueron estadísticamente distintos entre sí. Otros autores mencionados en la revisión (capítulo 3) también encontraron mayores reducciones en alta carga (Hamasaki *et al.* [13], Leung *et al.* [25] o Last *et al.* [26]).
- La procedencia del biodiesel ensayado resultó igualmente significativa. Los biodiesel ALM y BCLM fueron los que proporcionaron mayor reducción de hollín, mientras que CID fue el de menor reducción. Por tanto, un mayor estrés térmico del aceite de partida (en los biodiesel procedentes de aceite usado), no influye negativamente en su capacidad para reducir el hollín emitido. Además, aunque el biodiesel ALM procedente de aceite sin usar fue el que proporcionó mayor reducción, no fue estadísticamente diferente de la de BCLM, procedente de aceite usado y con alto estrés térmico. Tampoco el contenido en oxígeno del biodiesel justifica estas diferencias, pues los de menor contenido (ALM y BCLM) fueron los de mayor reducción de hollín. No obstante, conviene recordar que las diferencias de contenido en oxígeno son mínimas, ver capítulo 6. La única relación encontrada fue con el grado de saturación del biodiesel, de tal forma que la emisión de hollín resultó menor cuanto mayor es el grado de insaturación. Este resultado se observa claramente en la Figura 7.16, donde se representa la reducción de hollín con cada

procedencia del biodiesel (reducción promedio de todos los modos y todos los porcentajes de mezcla), frente al índice de yodo.

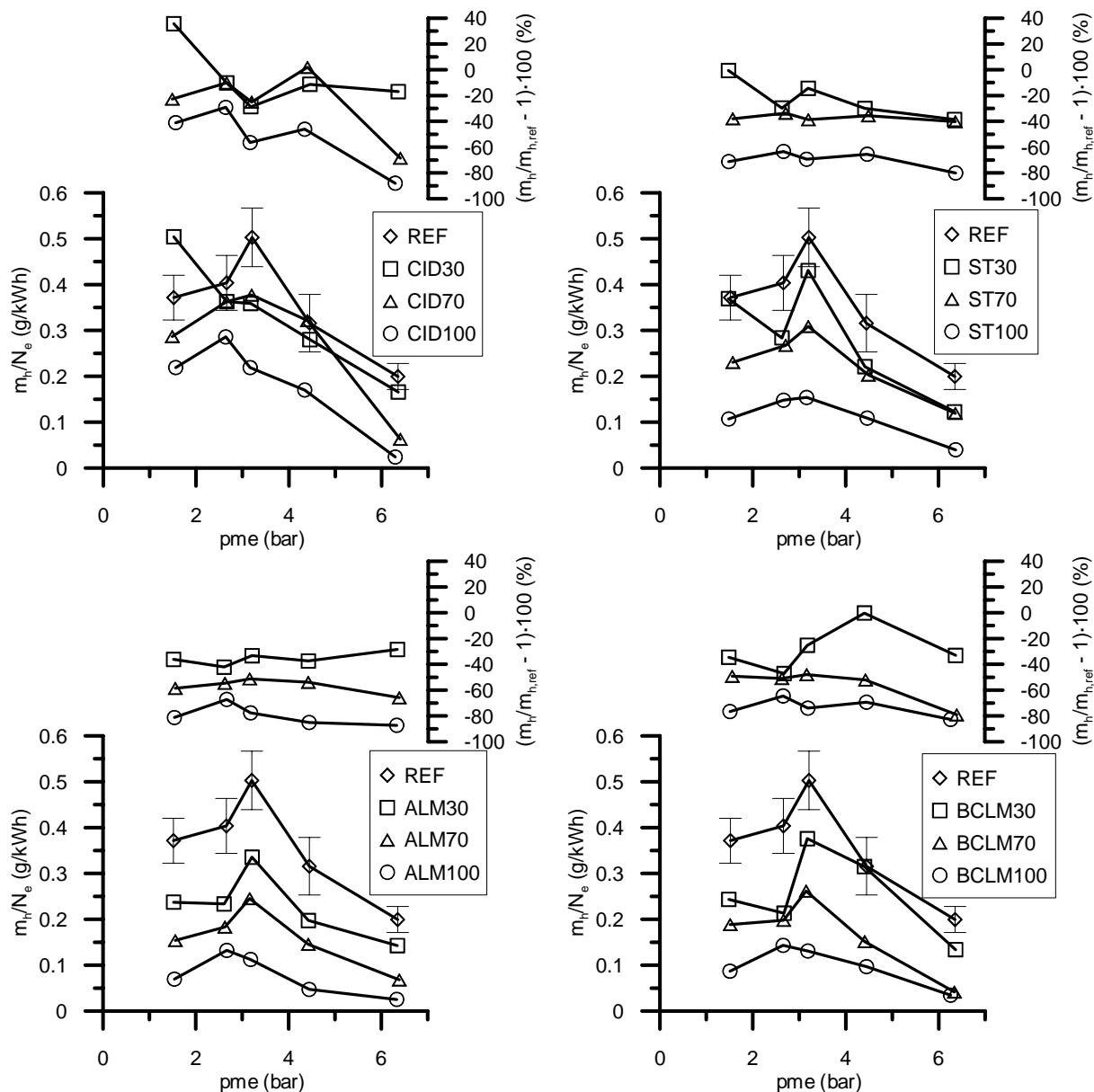


Figura 7.15. Emisión de masa de hollín frente a pme .

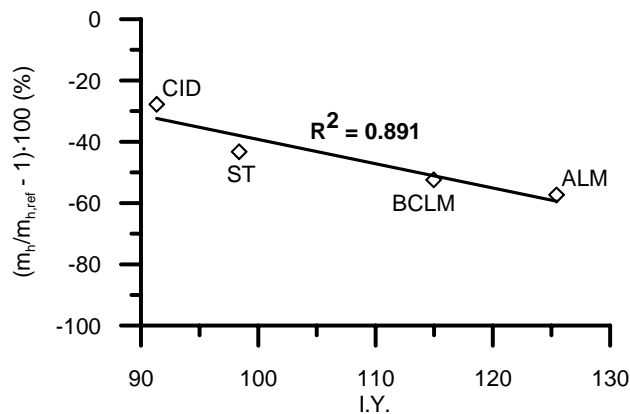


Figura 7.16. Reducción porcentual de hollín (respecto del combustible de referencia) en función de la insaturación del biodiesel.

Los mismos datos de disminución porcentual de hollín respecto del emitido con diesel de referencia mostrados en la Figura 7.15 (eje de ordenadas derecho) se han agrupado de diferente forma en la Figura 7.17 para estudiar, en cada modo, la reducción de hollín en función del porcentaje de biodiesel ensayado. Se observa que la reducción de hollín es, aproximadamente, del 69% con biodiesel puro, cifra similar a las obtenidas por Canakci *et al.* [9], Schumacher *et al.* [22] y Bagley *et al.* [23]. Además, se ha buscado con procedimientos estadísticos el polinomio que, en cada modo, mejor se ajusta a los datos, de forma que el coeficiente del término de mayor orden sea estadísticamente significativo. En todos los modos ensayados el polinomio obtenido fue lineal (frente al cuadrático y cúbico), tal como se muestra en la ecuación (7.4), lo cual indica que en todos los modos ensayados la reducción de hollín al incrementar el porcentaje de biodiesel en el combustible fue lineal, en línea con lo publicado por Graboski *et al.* [27] y en la recopilación bibliográfica del mismo autor, Graboski *et al.* [28].

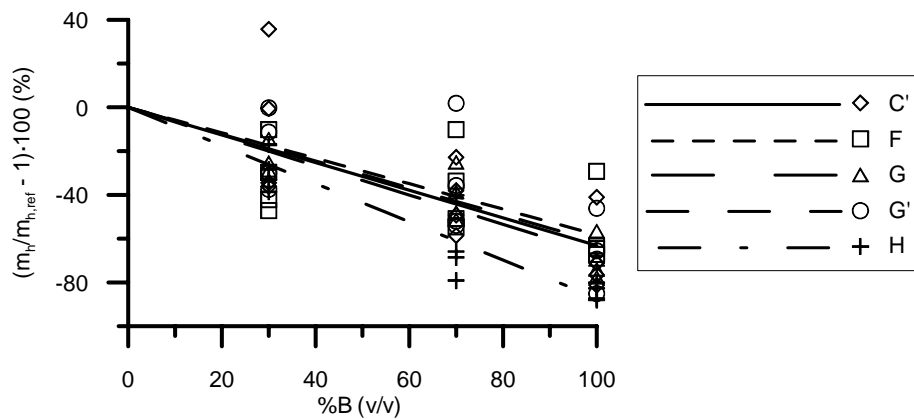


Figura 7.17. Reducción de masa de hollín frente al contenido en biodiesel.

$$\left(\frac{\dot{m}_h}{\dot{m}_{h,ref}} - 1 \right) \cdot 100 = a \cdot z_b ; \quad a = \begin{cases} -63.10 & (C') \\ -58.16 & (F) \\ -66.78 & (G) \\ -61.34 & (G') \\ -87.16 & (H) \end{cases} \quad (7.4)$$

7.2.4.2. Emisión másica de partículas.

La Figura 7.18 presenta, en cada modo y con cada mezcla ensayada, la emisión específica de masa de partículas calculada a partir de la masa de partículas recogida en los filtros del minitúnel de dilución. Los resultados obtenidos son, como se ve a continuación, casi idénticos a los presentados en el apartado 7.2.4.1 sobre opacidad, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que el principal componente de las partículas, el hollín, es el responsable de la opacidad.

Un análisis estadístico en SPSS de todos los datos de emisión específica de partículas mostró que el contenido en biodiesel es significativo, obteniéndose menor emisión de partículas al incrementar el porcentaje de biodiesel en el combustible. Esta tendencia es nuevamente casi unánime en bibliografía (véase, por ejemplo, Schumacher *et al.* [22], Lapuerta *et al.* [24] o Schmidt *et al.* [29]). Sobre las razones que justifican esta disminución del material particulado con biodiesel, puede consultarse el capítulo 3 de esta misma tesis. También visualmente la reducción del material particulado con

biodiesel es muy clara, como se observa en las imágenes de filtros mostradas en la Figura 7.19.

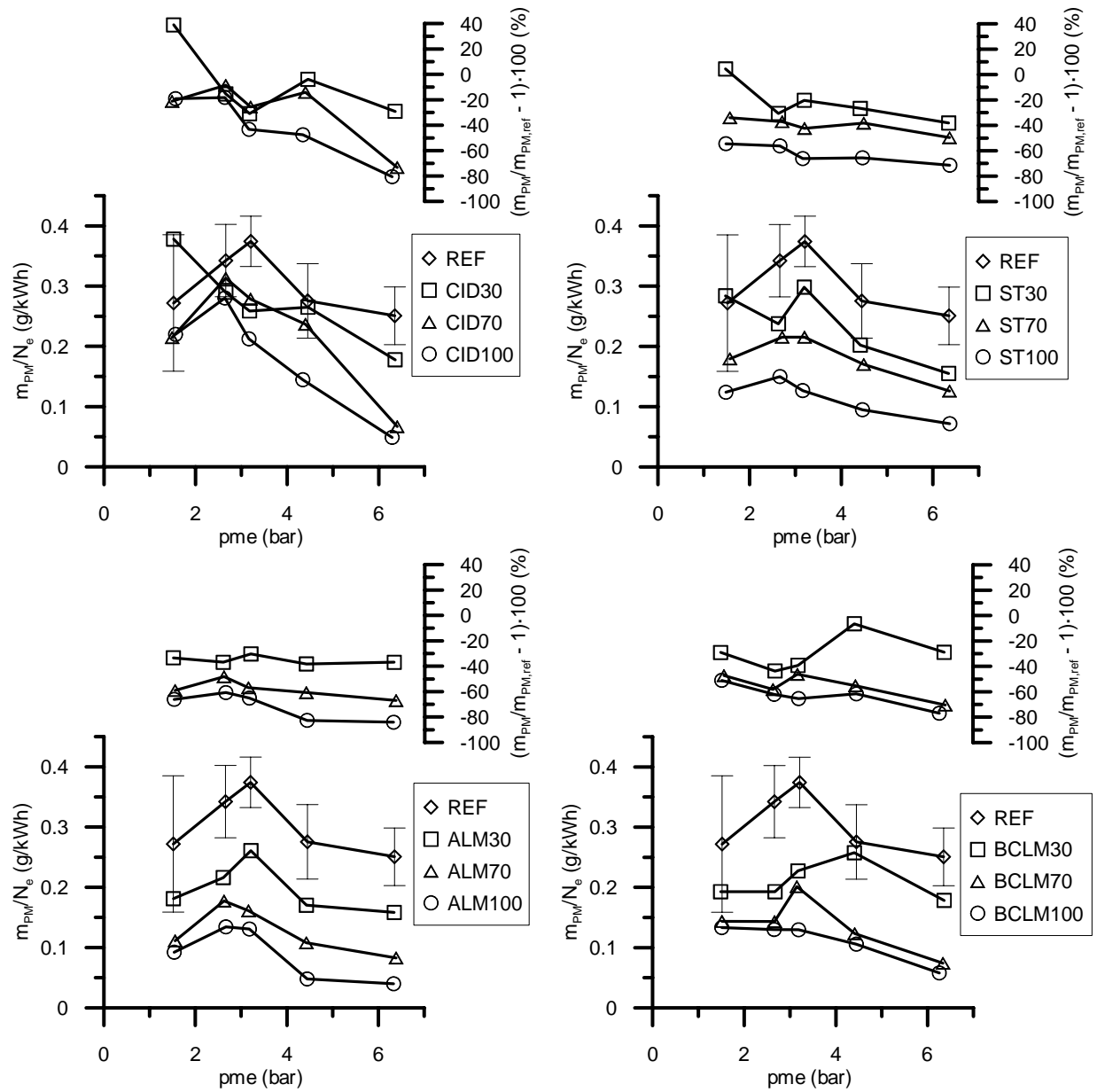


Figura 7.18. Emisión específica de masa de partículas frente a pme .

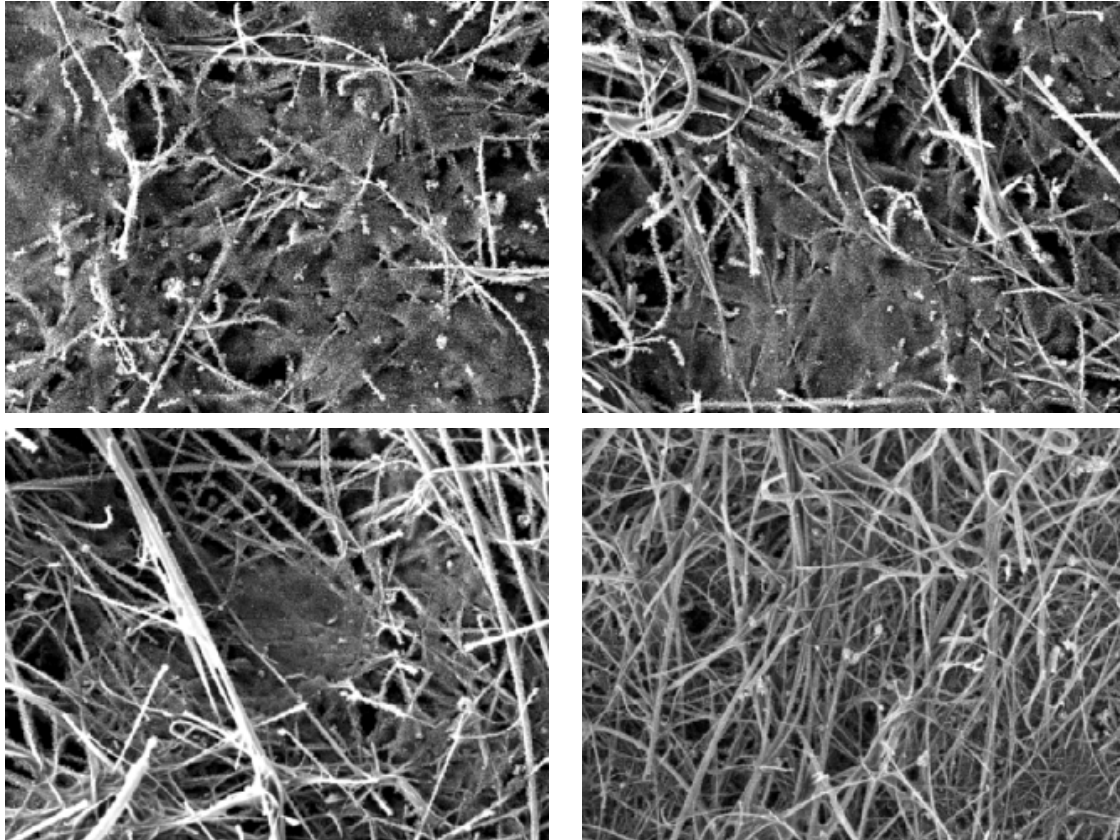


Figura 7.19. Imágenes de 500 aumentos de los filtros con partículas correspondientes al combustible diesel de referencia (arriba-izquierda), ST30 (arriba-derecha), ST70 (abajo-izquierda) y ST100 (abajo-derecha).

Al analizar con SPSS la disminución porcentual de masa de partículas respecto a la emitida con la referencia con el mismo modelo ANOVA utilizado para la opacidad se obtuvieron los siguientes resultados:

- Como en el caso de la opacidad del humo, el modo ensayado resultó significativo. La reducción de masa de partículas con biodiesel fue estadísticamente mayor en el modo de mayor *pme* que en el resto de modos, mientras que el modo de menor *pme* resultó el de menor reducción.
- Como en el caso de la opacidad, la procedencia del biodiesel fue significativa, y también aquí los biodiesel ALM y BCLM fueron los de mayor reducción del material particulado. Por las mismas razones expuestas en el apartado 7.2.4.1 no parece que el estrés térmico del aceite de partida, en el caso de los biodiesel procedentes de aceite usado, ni el contenido en oxígeno (teniendo en cuenta que las diferencias entre los biodiesel puros son mínimas) justifiquen estas diferencias, que por otra parte sí correlacionan nuevamente con el grado de insaturación, tal y como se desprende de la Figura 7.20.

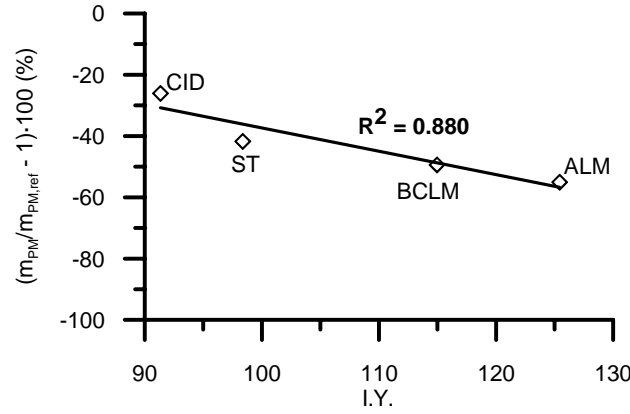


Figura 7.20. Reducción de emisión de partículas respecto del combustible diesel de referencia frente al índice de yodo. Los datos se han obtenido como en la Figura 7.16.

Finalmente, la Figura 7.21 presenta todos los datos de reducción de emisión específica de partículas en función del porcentaje de biodiesel, para estudiar el efecto de este último. Se observa que la reducción de material particulado es alrededor del 60% con biodiesel puro, es decir, ligeramente menos acusada que la reducción de opacidad (69%, ver apartado 7.2.4.1). También aquí se ha buscado el mejor polinomio de ajuste, resultando lineal en todos los modos excepto en el modo de mayor *pme* (modo H), donde fue cuadrático, ver ecuación (7.5). Por tanto, se puede afirmar que la disminución de emisión de partículas es, en general, lineal con el contenido en biodiesel de la mezcla combustible.

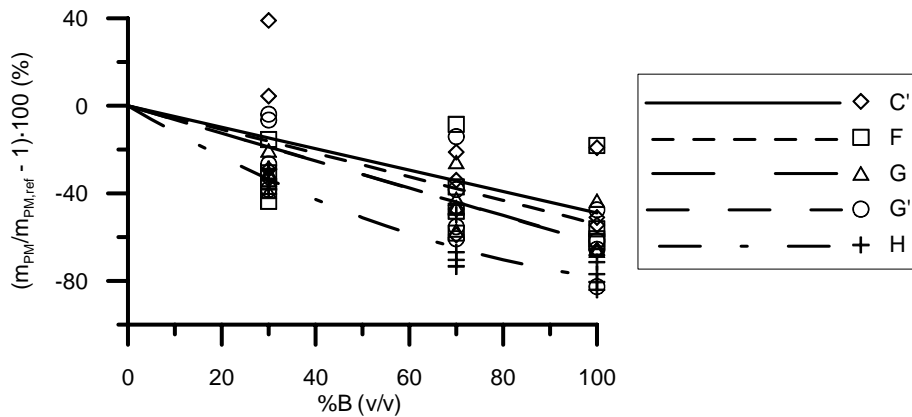


Figura 7.21. Reducción de emisión de partículas en función del contenido en biodiesel.

$$\left(\frac{\dot{m}_{PM}}{\dot{m}_{PM,ref}} - 1 \right) \cdot 100 = a \cdot z_b + b \cdot (z_b)^2 \quad \begin{cases} a = -48.95; b = 0 & (C') \\ a = -54.01; b = 0 & (F) \\ a = -62.63; b = 0 & (G) \\ a = -62.92; b = 0 & (G') \\ a = -25.97; b = -48.37 & (H) \end{cases} \quad (7.5)$$

7.2.4.3. Fracción volátil de las partículas.

La fracción volátil del material particulado (VOF) fue medida mediante el uso de una balanza de termogravimetría, según un método propio desarrollado por el Grupo de Combustibles y Motores de la UCLM y publicado recientemente en Lapuerta *et al.* [30]. La Figura 7.22 presenta los resultados obtenidos para el combustible de referencia y la mezcla al 30% de biodiesel BCLM, que fueron los únicos combustibles ensayados debido a que el equipo y el método de cuantificación fueron comprados y desarrollados,

respectivamente, durante el transcurso de los ensayos de esta tesis. Aunque la escasez de ensayos resta fiabilidad a los resultados, se aventura un aumento de la VOF, como fracción, al emplear biodiesel, tendencia generalizada en bibliografía [17][21][25][27]. Este aumento fue, en términos porcentuales, menor al aumentar el grado de carga. La emisión específica de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en las partículas (es decir, no expresado como fracción de las partículas sino en g/kWh) permanece aproximadamente constante, como también se recoge en [31]. Ambos resultados indican que el aumento de la VOF con biodiesel no se debe a un aumento de la cantidad de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos, sino a la disminución de la fracción insoluble, principalmente hollín, con biodiesel. Por otra parte, tanto VOF como emisión específica de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos parecen aumentar con el grado de carga, independientemente del combustible.

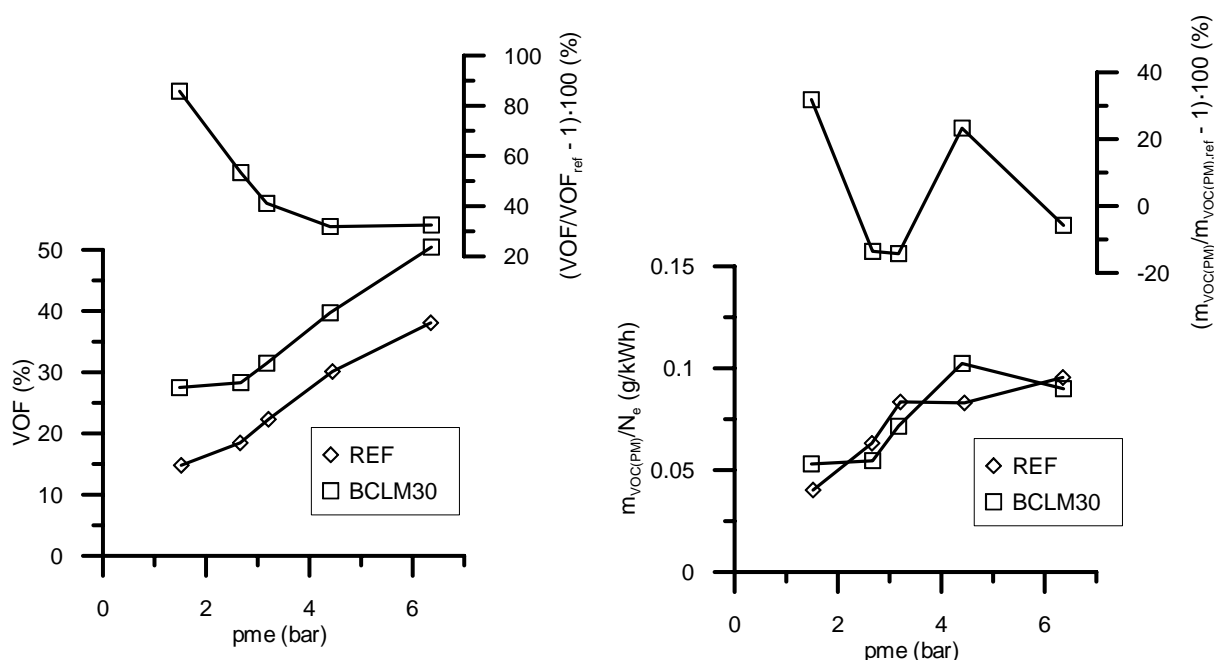


Figura 7.22. Fracción volátil (VOF) de las partículas, expresada como fracción (dcha.) y en g/kWh (izqda.).

Debido al reducido número de combustibles ensayados mediante el método termogravimétrico de determinación de VOF, hecho ya justificado en el párrafo anterior, se realiza a continuación un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos en los apartados de opacidad (apartado 7.2.4.1) y material particulado (apartado 7.2.4.2). El objetivo de este análisis es extrapolar para valores del 70 y 100% de biodiesel en el combustible, y comprobar la coherencia de los resultados mostrados en la Figura 7.22 y en los apartados 7.2.4.1 y 7.2.4.2.

Se parte en este análisis de los valores de VOF obtenidos con el método termogravimétrico para el combustible de referencia, representados en la Figura 7.22, y de la reducción de hollín y partículas, en cada uno de los modos ensayados, cuando se emplea biodiesel puro y en mezclas en sustitución del diesel de referencia. Dichas reducciones se presentaron gráficamente en la Figura 7.17 y Figura 7.21, respectivamente, y su valor numérico puede ser calculado mediante las ecuaciones (7.4) y (7.5). Además, se acepta la hipótesis expresada en la ecuación (7.6), según la cual las partículas emitidas por el motor Diesel empleado en esta tesis están formadas sólo por hollín y compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en él, independientemente del combustible empleado.

$$m_{PM} = m_h + m_{VOC(PM)} \quad (7.6)$$

Particularizando la ecuación (7.6) para cada porcentaje de biodiesel y modo ensayado, simplificando las expresiones obtenidas y, finalmente, sustituyendo en ellas los valores comentados en el párrafo anterior, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 7.23 (para la masa de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en las partículas) y Figura 7.24 (para la VOF). Se observa que este método predice un descenso, en todos los modos excepto el de menor carga, de la masa de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en las partículas al emplear biodiesel. Dicho descenso es más pronunciado para altos porcentajes de biodiesel en el combustible. Para la mezcla al 30% de biodiesel, los valores de masa de compuestos orgánicos volátiles son similares a los medidos con el método de termogravimetría para la mezcla al 30% del biodiesel BCLM, ver Figura 7.22, lo que confirma la coherencia de las medidas de VOF realizadas con respecto a los valores de reducción de opacidad y hollín presentados en apartados anteriores. En lo referente a la VOF, ver Figura 7.24, el método predice mayores valores de VOF con biodiesel (excepto en uno de los modos, donde la VOF permanece constante), siendo el aumento más significativo para mayores porcentajes de biodiesel.

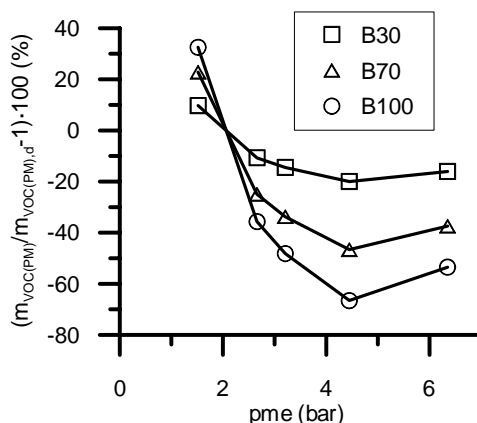


Figura 7.23. Masa de compuestos orgánicos volátiles al variar el porcentaje de biodiesel, respecto de la obtenida con diesel de referencia.

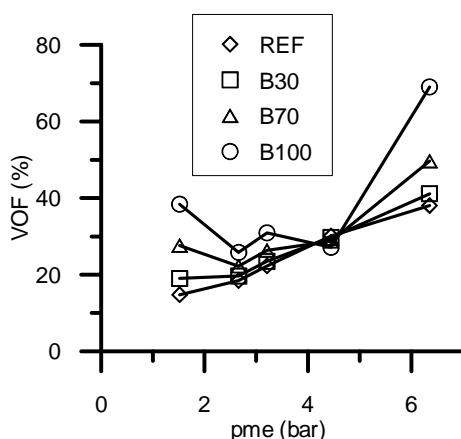


Figura 7.24. Fracción orgánica volátil al variar el porcentaje de biodiesel en el combustible.

7.2.4.4. Distribuciones de tamaños de partículas.

Las distribuciones de tamaños de partículas (concentración de número de partículas frente a diámetro de movilidad eléctrica) menores de media micra fueron medidas con un SMPS, descrito en el capítulo 4 de esta tesis. Una vez medidas, fueron convertidas primero a volumen de partículas suponiendo éstas esféricas, y finalmente a

masa de partículas utilizando la función de densidad obtenida por Lapuerta *et al.* [32] y Gómez [33]. Todas las distribuciones así obtenidas, para cada modo y combustible ensayado, se muestran en el anexo A.

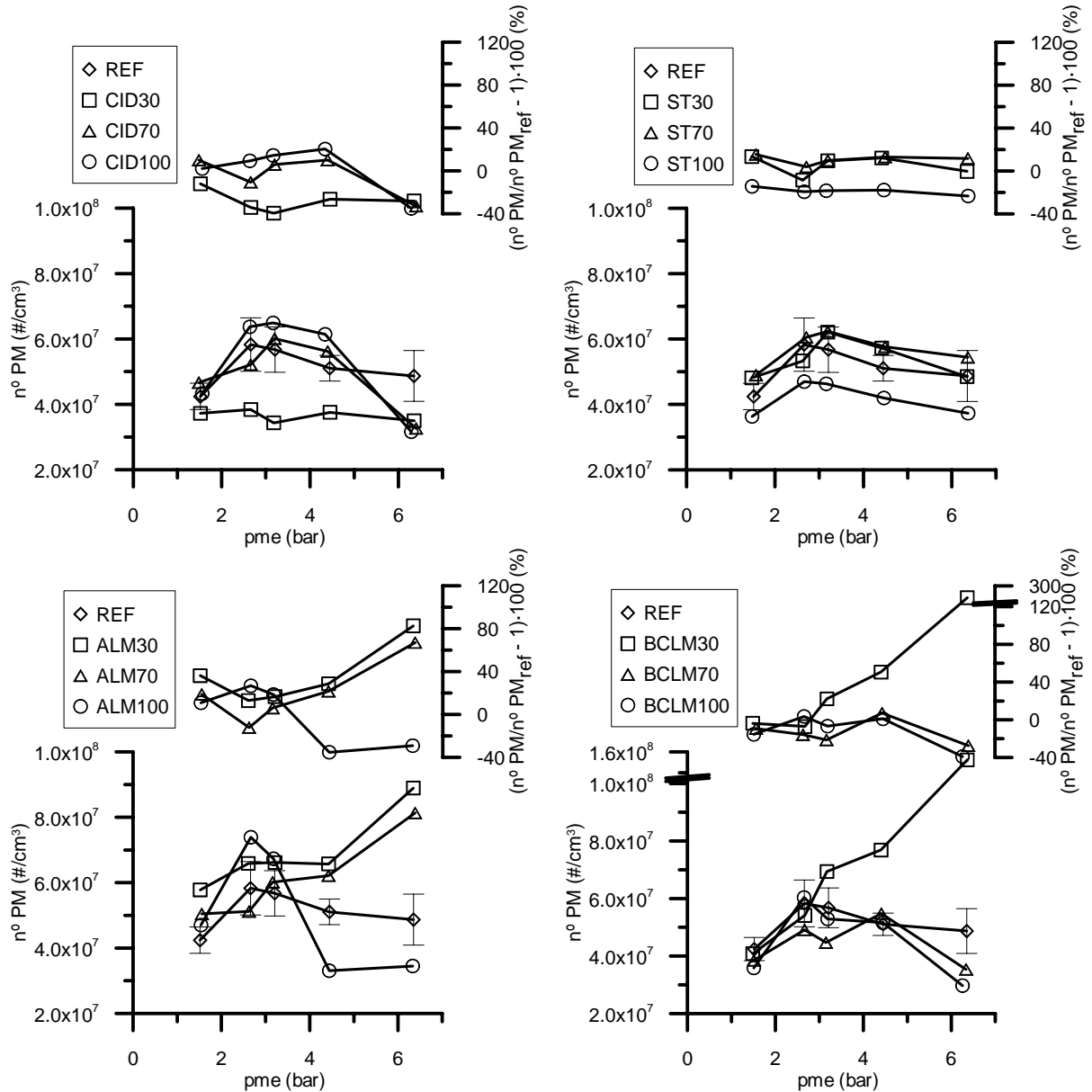


Figura 7.25. Concentración total de número de partículas frente a pme .

En la Figura 7.25 se representa la concentración total de número de partículas submicrónicas. Un análisis estadístico de los datos concluyó que, en general, ni el modo ensayado ni el contenido en biodiesel fueron significativos. Sólo en el modo H, el de mayor pme , y la mezcla al 30% de biodiesel la concentración de número de partículas resultó mayor que en el resto de modos y combustibles, sin duda influida por el enormemente alto número de partículas obtenido con el 30% del biodiesel BCLM en dicho modo. En el anexo A se puede consultar la distribución obtenida en dicho modo y combustible, donde se observa la aparición de una moda núcleos muy pronunciada que contribuyó significativamente al alto número de partículas. Dado que el control experimental de esta moda es muy difícil y su repetitividad muy baja [34][35][36], se piensa que su aparición en el ensayo no tuvo que nada que ver con la presencia de biodiesel. Además, con el diesel de referencia, resto de mezclas y biodiesel puros esta moda no fue tan pronunciada (ver distribuciones en Anexo A). Por todo ello se realizó

el mismo análisis estadístico excluyendo el dato correspondiente al modo H con la mezcla del 30% de BCLM, confirmandose que la concentración de número de partículas era independiente del combustible ensayado.

Como en los apartados anteriores, también las diferencias porcentuales respecto del combustible diesel han sido analizadas para estudiar el efecto de la procedencia del biodiesel. El análisis mostró que la concentración total de número de partículas era mayor al aumentar la insaturación del biodiesel, ver Figura 7.26. Estas diferencias, a pesar del alto valor del coeficiente R^2 , no resultaron estadísticamente significativas, pero ello se debe a la dispersión de los datos que se observa en la Figura 7.25. Con menores niveles de confianza en el análisis estadístico, o mayor número de ensayos, la tendencia creciente del número de partículas con la insaturación del biodiesel sí resulta significativa.

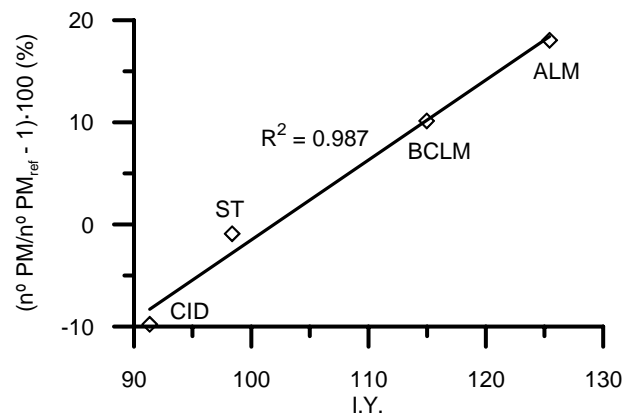


Figura 7.26. Diferencia porcentual de número de partículas emitidas respecto a las emitidas con combustible de referencia. Los datos son un promedio de todos los porcentajes de mezcla ensayados (30, 70 y 100%).

El diámetro medio de las partículas emitidas, Figura 7.27, muestra una tendencia decreciente con el grado de carga (a partir del modo F, $pme = 2.65$ bar) y la tasa de EGR (recuérdese que en los modos ensayados la tasa de EGR, ver apartado 7.2.2.2, disminuye al aumentar la pme). Un análisis estadístico confirmó que los modos F y H fueron, respectivamente, los de mayor y menor diámetro medio. También Gómez [33] encontró disminuciones del diámetro medio de las partículas al aumentar el régimen y/o el par y al disminuir la tasa de EGR.

La Figura 7.27 también muestra que el diámetro medio de las partículas se reduce al emplear biodiesel, resultado también obtenido al analizar estadísticamente los datos. Dado que la concentración total permanece constante con el combustible, ver discusión anterior, la reducción del diámetro medio con biodiesel implica un desplazamiento de las mismas hacia diámetros menores y, por tanto, un incremento de las partículas más pequeñas con biodiesel, tal y como se observa en la Figura 7.28 (el resto de distribuciones pueden consultarse en el Anexo A). Se confirman así los resultados obtenidos por otros autores comentados en el capítulo 3 (Krahl *et al.* [37][38][39] o Jung *et al.* [40]). Además, y dado que Kittelson [41], cuyo prestigio en medida de distribuciones de partículas es sobradamente conocido, definió como partículas ultrafinas (especialmente peligrosas) aquellas de diámetro menor de 100 nm, se ha estudiado también la concentración total y el diámetro medio de estas partículas, resultando las mismas conclusiones que las obtenidas al analizar las partículas en todo el rango de medida del SMPS:

- La concentración de número de partículas por debajo de 100 nm es independiente del contenido en biodiesel del combustible.

- El diámetro medio de las partículas menores de 100 nm disminuye al incrementar el porcentaje de biodiesel. Por tanto, aunque el número de partículas menores de 100 nm no se modifica con la adición de biodiesel, dichas partículas son más pequeñas en el caso del biodiesel. Sin embargo, esta disminución es menor que la disminución del diámetro medio al considerar toda la distribución de tamaños, según se observa en la Figura 7.29. Por tanto, puede concluirse que la reducción en el diámetro medio de las distribuciones de partículas cuando se sustituye diesel por biodiesel se debe más a la reducción del número de partículas relativamente grandes que al aumento de las más pequeñas.

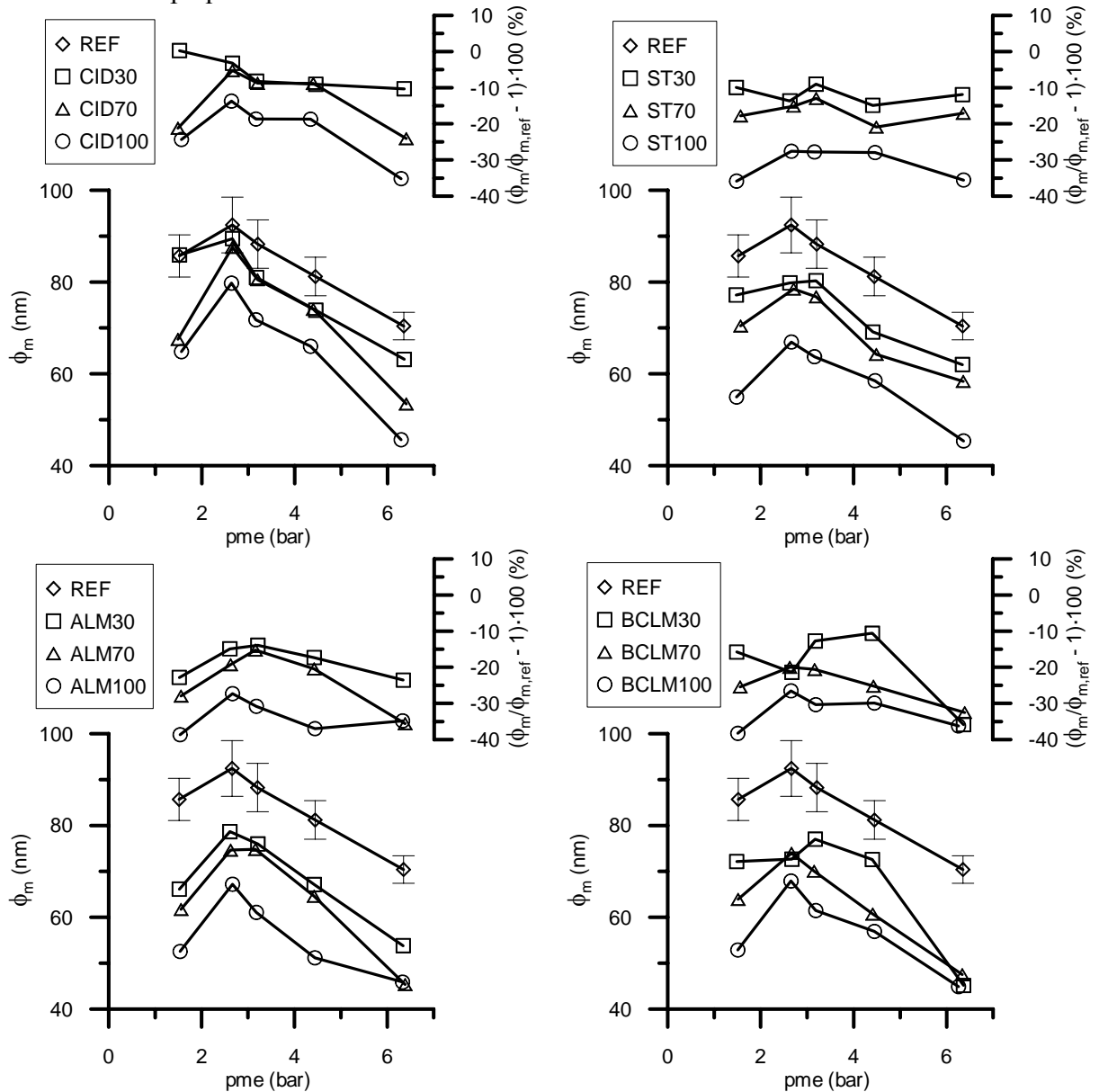


Figura 7.27. Diámetro medio de las distribuciones de número de partículas frente a *pme*.

Por otra parte, en el caso de las mezclas de uno de los biodiesel (ST) y con el objetivo de contrastar estos resultados, se obtuvo también el diámetro medio de las partículas a través de un programa de tratamiento de imágenes (imágenes de filtros de partículas como los mostrados en la Figura 7.19) tomadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM), y de nuevo se obtuvo una reducción del diámetro medio al emplear biodiesel, ver Figura 7.30. Los valores absolutos con este procedimiento fueron mayores a los obtenidos con el SMPS debido a que los procedimientos de medida son

totalmente distintos, y a que el SMPS sólo mide partículas menores de media micra (con el impactador empleado en estos ensayos). Información detallada sobre este programa de tratamiento de imágenes y el SEM puede consultarse en [32][33].

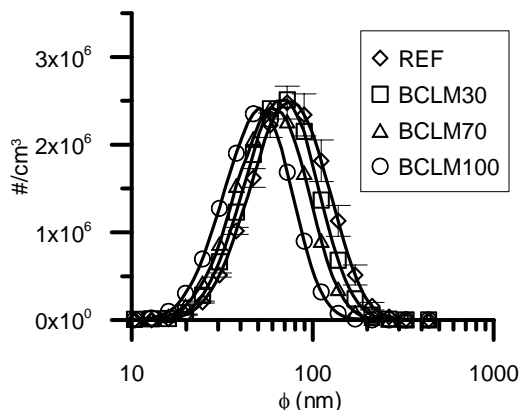


Figura 7.28. Distribuciones de número de partículas en el modo C' (modo de menor carga) con mezclas de BCLM.

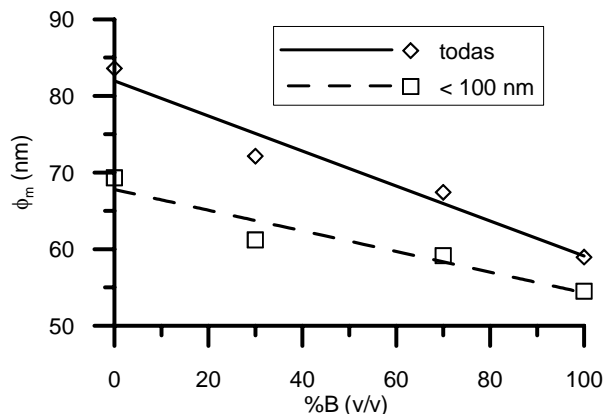


Figura 7.29. Diámetro medio de las distribuciones de tamaños de partículas frente al contenido en biodiesel del combustible.

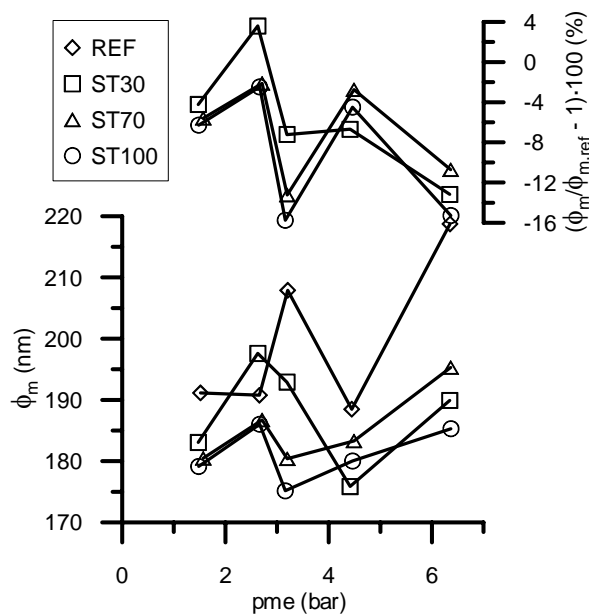


Figura 7.30. Diámetro medio de partículas frente a *pme*, resultado obtenido con SEM y programa de tratamiento de imágenes.

La reducción porcentual del diámetro medio de partículas submicrónicas (en todo el rango de medida del SMPS) con biodiesel respecto del obtenido con la

referencia (eje de ordenadas derecho de la Figura 7.27) fue también analizada con SPSS, obteniendo las siguientes conclusiones:

- La reducción del diámetro medio con biodiesel es mayor al aumentar el contenido de éste, tal y como ya se ha discutido.
- La reducción del diámetro medio con biodiesel fue estadísticamente mayor en el modo H (el de mayor *pme*), que es además el modo donde el diámetro medio de partículas resultó menor, tal y como se comentó anteriormente. Las implicaciones de este resultado son perjudiciales para el biodiesel, ya que allí donde las partículas son más pequeñas (y, por tanto, más peligrosas), la reducción de su tamaño al emplear biodiesel es mayor.
- La procedencia del biodiesel no resultó estadísticamente significativa, aunque la Figura 7.31 mostró que la reducción es mayor en el caso de los dos biodiesel más insaturados, BCLM y ALM.

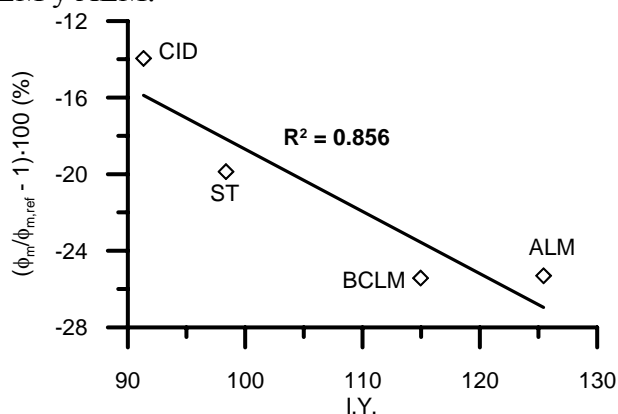


Figura 7.31. Reducción porcentual del diámetro medio de las partículas respecto a las emitidas con combustible de referencia. Los datos son un promedio de todos los porcentajes de mezcla ensayados (30, 70 y 100%).

Por último, las distribuciones de tamaños de partículas submicrónicas fueron convertidas a volumen y masa para obtener la concentración total de partículas, no en número, como se ha estudiado hasta ahora, sino en unidades volumétricas y másicas (ver Figura 7.32 y Figura 7.33, respectivamente). Dichas figuras muestran un descenso del volumen y masa de estas partículas al incrementar el contenido de biodiesel en el combustible, resultado que fue confirmado estadísticamente con SPSS. Este análisis también mostró que el modo de menor emisión fue el de mayor *pme*. Tanto este resultado como el relativo al contenido en biodiesel son coherentes con las conclusiones obtenidas al analizar el hollín y la masa total de partículas recogidas en filtros.

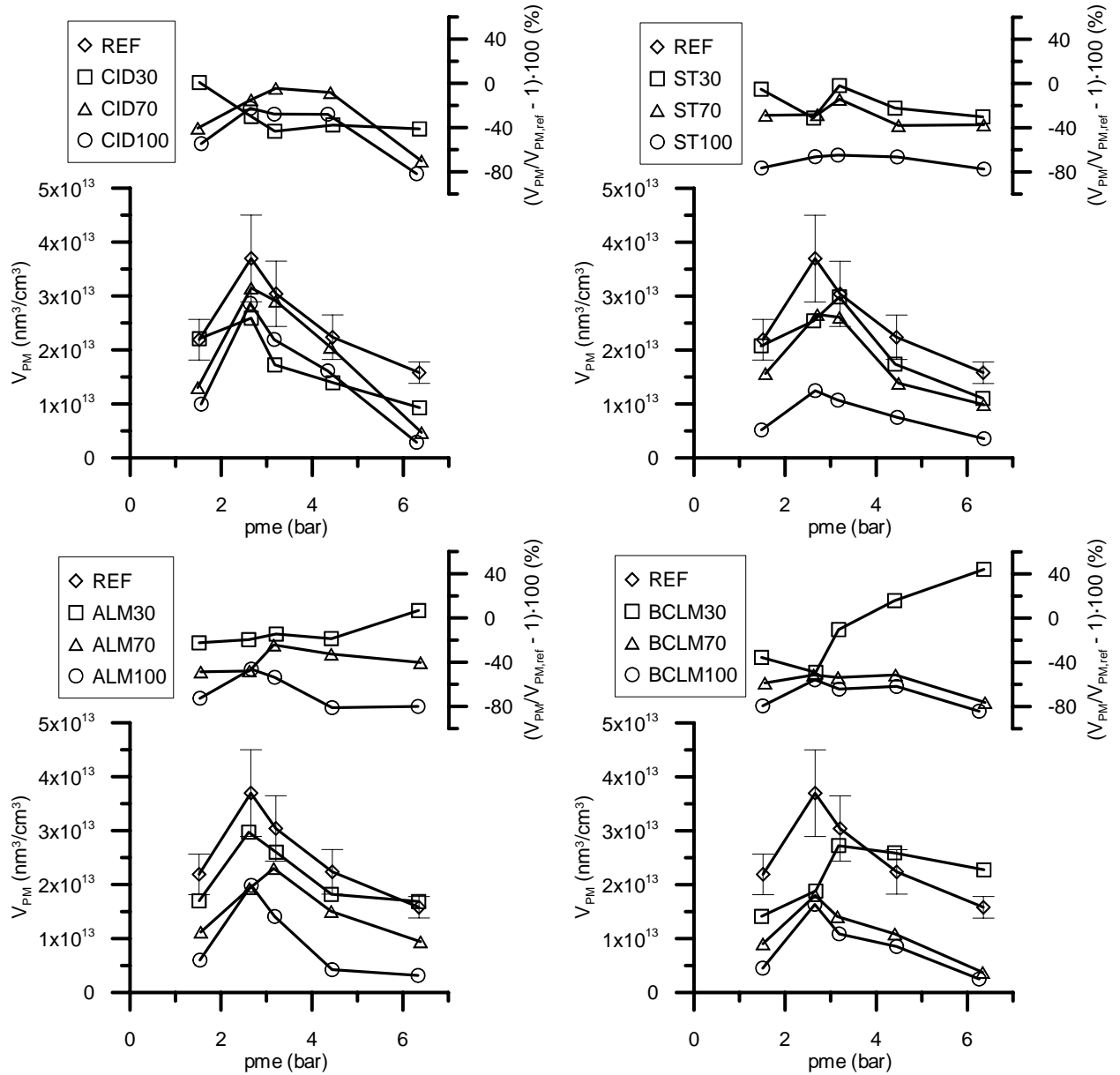


Figura 7.32. Concentración total de volumen de partículas frente a p_{me} .

También la reducción porcentual de volumen y masa de partículas submicrónicas con respecto a las emitidas con combustible de referencia fue analizada estadísticamente. En este caso, y a diferencia de lo ocurrido con hollín y masa total de partículas en filtro, ni el modo ensayado ni la procedencia del biodiesel resultaron estadísticamente significativos. Esto es, para cada porcentaje de biodiesel en el combustible, la reducción de volumen y masa de partículas submicrónicas (respecto del gasóleo convencional) es independiente del modo ensayado y de la procedencia del biodiesel.

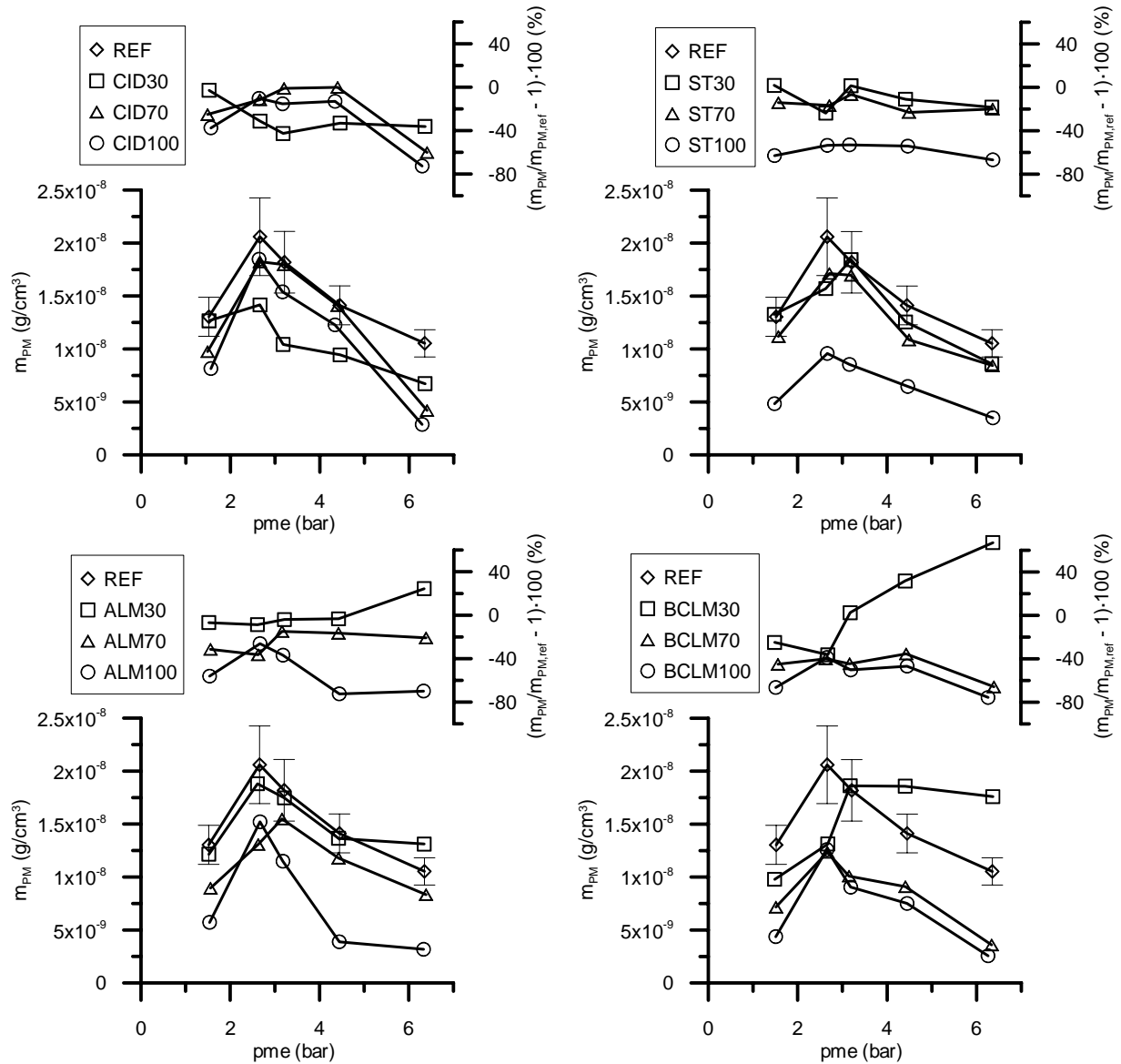


Figura 7.33. Concentración total de masa de partículas frente a *pme*.

7.2.4.5. Óxidos de nitrógeno.

La emisión específica de óxidos de nitrógeno (NO_x) se presenta en la Figura 7.34 para todas las mezclas ensayadas, excepto las del biodiesel CID por no disponerse todavía del equipo descrito en el capítulo 4 en el momento en que se ensayó este biodiesel. Aunque es difícil apreciar a simple vista si la proporción de biodiesel tiene efecto sobre estas emisiones, un análisis estadístico de los datos mostrados en dicha figura mostró que, aunque las emisiones obtenidas con el combustible de referencia no eran significativamente distintas de las mezclas al 30%, las emisiones de NO_x con la mezcla al 70% y con el biodiesel puro sí fueron significativamente mayores que las correspondientes a la referencia y al 30%. Por su parte, las emisiones de NO_x del biodiesel al 70 y al 100% no fueron significativamente diferentes entre sí. En cualquier caso, estos aumentos, como se ve en la Figura 7.34, son muy pequeños. En promedio, el incremento de NO_x con biodiesel puro fue de sólo el 9%. También la mayoría de autores encontraron un ligero incremento de NO_x de este mismo orden al emplear biodiesel (Monyem *et al.* [14], Schmidt *et al.* [29] o Cardone *et al.* [42], entre otros). Aunque las razones que justifican tal tendencia se describieron y analizaron en la revisión bibliográfica, al final de este apartado se ofrece una contribución al respecto.

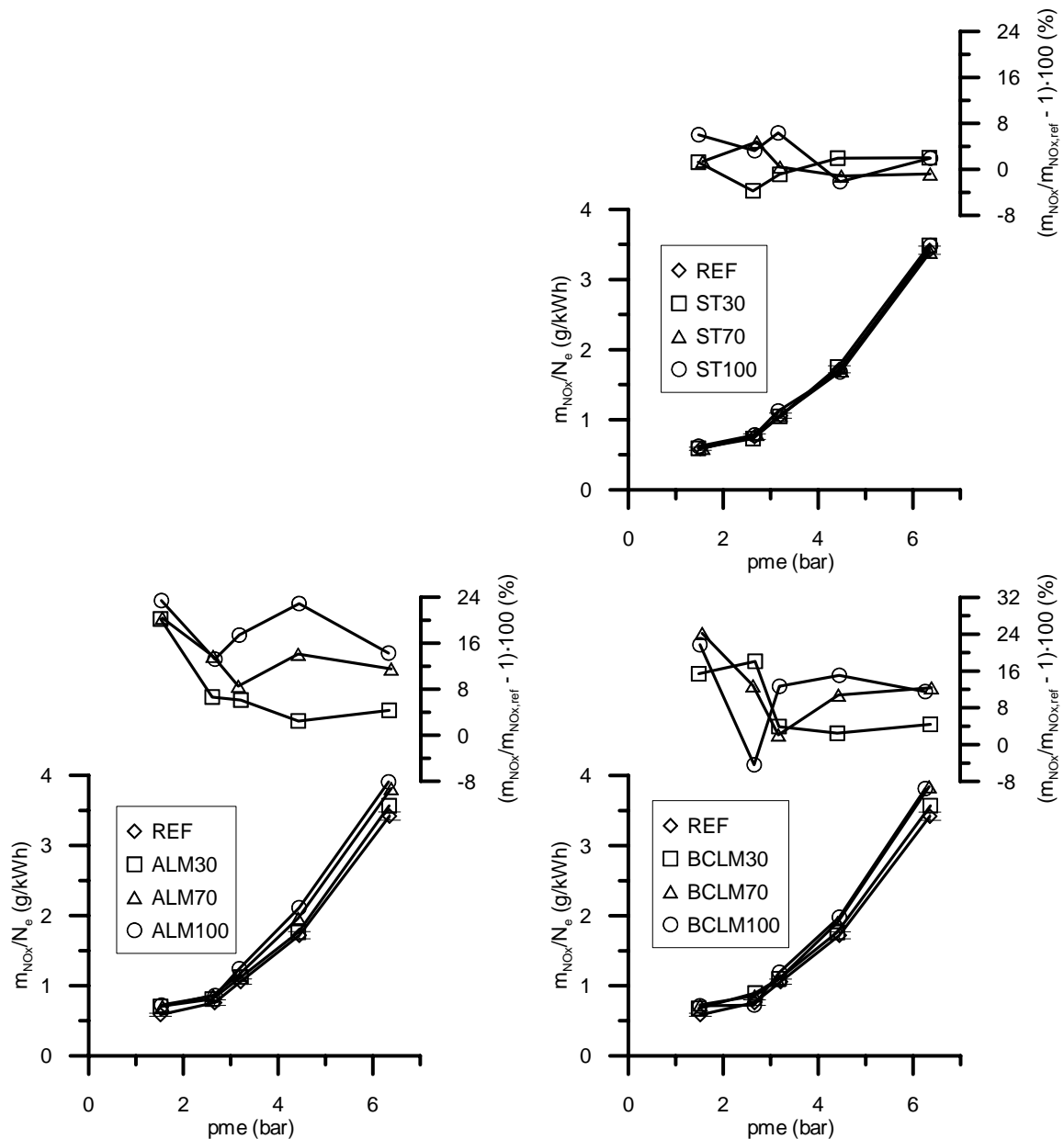


Figura 7.34. Emisión específica de óxidos de nitrógeno frente a *pme*.

También en este apartado se han analizado las diferencias porcentuales de la emisión de NO_x de los biodiesel respecto de la medida con diesel de referencia mediante un modelo ANOVA de dos factores (nuevamente el modo de funcionamiento y el porcentaje de biodiesel mezclado) y un bloque (la procedencia del biodiesel), con el objetivo principal de establecer la influencia, si existe alguna, de la procedencia del biodiesel sobre su emisión de NO_x . Las conclusiones fueron:

- El porcentaje de biodiesel resultó significativo, de la forma anteriormente comentada, pero el modo de funcionamiento, en general, no lo fue. Es decir, el incremento, hablando en términos porcentuales, de NO_x con biodiesel fue el mismo en todos los modos ensayados.
- La procedencia del biodiesel resultó significativa. Aunque las emisiones de NO_x de los biodiesel ALM y BCLM no fueron estadísticamente distintas, ambas fueron significativamente mayores que la del biodiesel ST. En base a estos resultados, puede concluirse que el empleo de aceite usado en la elaboración del biodiesel no afecta negativamente a la posterior emisión de NO_x en el motor, ya que el biodiesel

ALM, procedente de aceite sin usar, fue el de mayor emisión. Tampoco el estrés térmico en el caso de los biodiesel procedentes de aceites usados parece un factor importante, pues el biodiesel ST, sometido a un alto estrés, tuvo una emisión de NO_x significativamente menor que los otros dos. Como en el caso de la emisión específica de partículas, el grado de insaturación de los biodiesel correlacionó bien con la emisión de NO_x , ver Figura 7.35. Esta figura muestra que la emisión de NO_x es mayor al aumentar el grado de insaturación del biodiesel, al contrario de lo que ocurría con la emisión de material particulado, como también encontraron Graboski *et al.* [11] o EPA [43]. El adelanto de la inyección con insaturados debido a la mayor velocidad del sonido y menor compresibilidad de éstos [44][45] o su menor número de cetano [46][47] pueden ser responsables de este aumento. Otros, como Parker (recogido en Graboski *et al.* [28]) apuntan además a la temperatura adiabática de llama y a la formación de diferentes productos intermedios en la combustión para justificar las diferentes emisiones de NO_x entre combustibles. En esta última línea, en el capítulo 6 se comprobó que la temperatura adiabática de llama era mayor en ésteres insaturados, lo que explicaría, al menos parcialmente, su mayor emisión de NO_x . No obstante, dicha temperatura también resultó mayor en el diesel de referencia que en los biodiesel, a pesar de que la emisión de NO_x de estos últimos fue superior. Según lo mostrado en la Figura 7.35 derecha, un biodiesel puro con índice de yodo de 95.5 tendría unas emisiones de NO_x similares a la de un diesel convencional, lo que justificaría que algunos autores no hayan encontrado diferencias significativas de emisión de NO_x entre diesel y biodiesel o incluso ligeros descensos con biodiesel (Graboski *et al.* [11] con biodiesel de grasas animales de índice de yodo 53, Tat [44] con biodiesel de aceite usado de índice de yodo 66 y Dorado *et al.* [48] con biodiesel de aceite de oliva de índice de yodo 78). Este dato difiere de lo recogido por Graboski *et al.* [11], quienes encontraron que el valor del índice de yodo por debajo del cual no es esperable encontrar incremento en las emisiones de NO_x debía ser, aproximadamente, de 40 (ver datos en capítulo 3 de esta tesis).

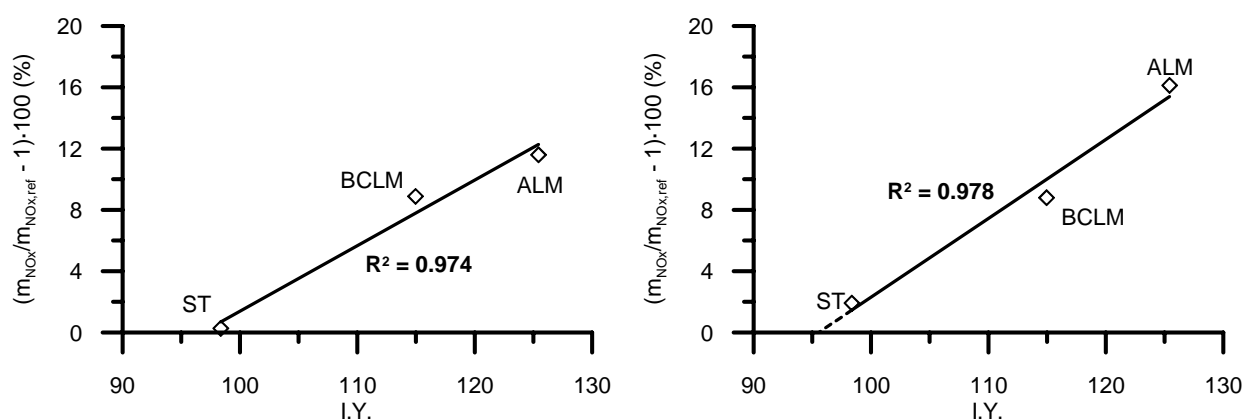


Figura 7.35. Diferencia porcentual de NO_x respecto del diesel de referencia, frente al índice de yodo.
 En la izquierda, promedio de las mezclas al 30, 70 y 100%. En la derecha, promedio sólo de los biodiesel puros.

Para finalizar este apartado, se representan en la Figura 7.36 las diferentes emisiones de NO_x de los combustibles ensayados en función su ángulo de inicio de la combustión (obtenido en el apartado 7.2.3). Además, en las ecuaciones (7.7) se han correlacionado estas emisiones con el ángulo de inicio de la combustión (relación cuadrática) y el porcentaje de biodiesel (relación lineal), para cada uno de los biodiesel ensayados. Los resultados de esta correlación también se han representado gráficamente, mediante líneas, en la Figura 7.36.

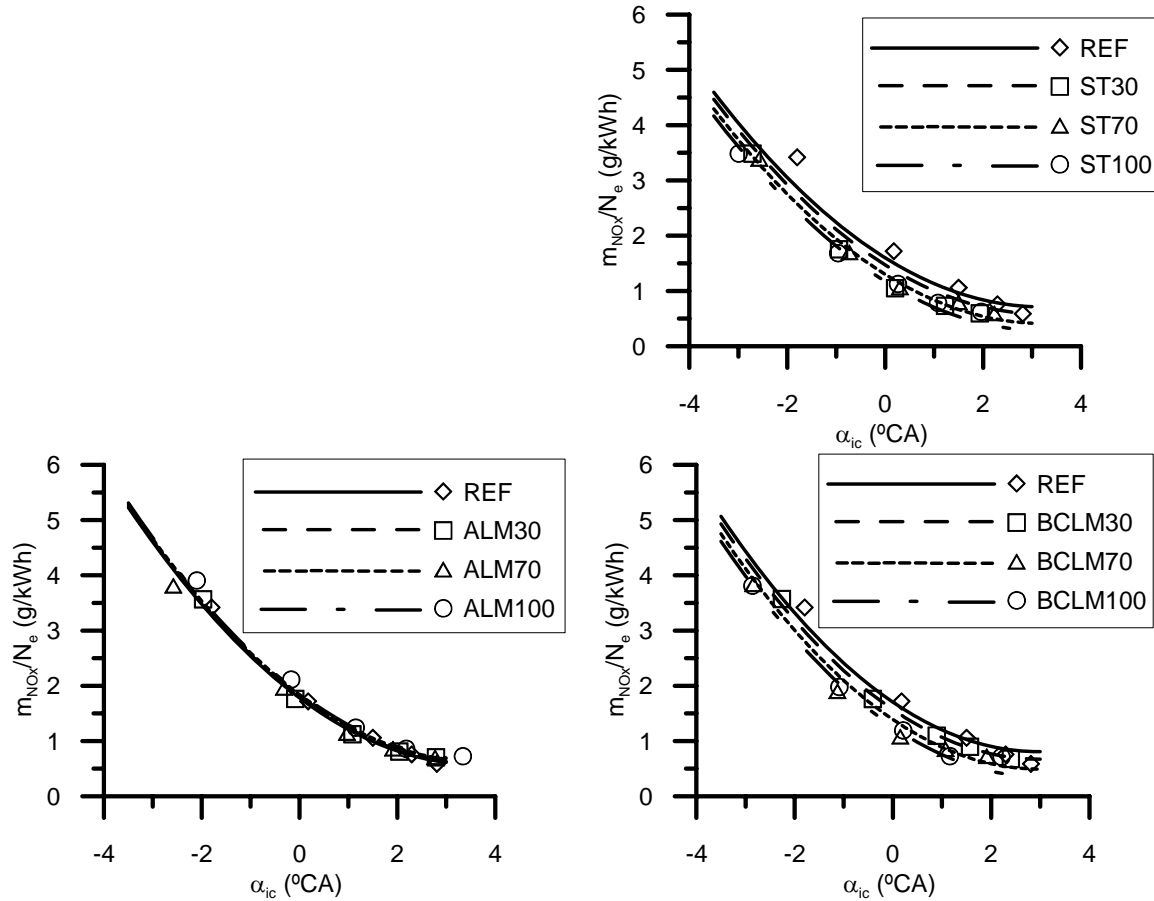


Figura 7.36. Emisión específica de óxidos de nitrógeno frente al ángulo de inicio de la combustión.

$$\begin{aligned}
 \frac{m_{NOx}}{N_e} &= 1.5992 - 0.4261z_b - 0.5539\alpha_{ic} + 0.0864\alpha_{ic}^2 && \text{Biodiesel ST} \\
 \frac{m_{NOx}}{N_e} &= 1.7817 + 0.0845z_b - 0.6644\alpha_{ic} + 0.0915\alpha_{ic}^2 && \text{Biodiesel ALM} \\
 \frac{m_{NOx}}{N_e} &= 1.7047 - 0.4499z_b - 0.6046\alpha_{ic} + 0.1018\alpha_{ic}^2 && \text{Biodiesel BCLM}
 \end{aligned} \quad (7.7)$$

Varias conclusiones se pueden extraer a partir la Figura 7.36 y las ecuaciones (7.7):

- La tendencia de las emisiones de NO_x con el ángulo de inicio de la combustión es decreciente, es decir, dichas emisiones son menores cuanto más retrasada está la combustión. Este comportamiento es sobradamente conocido, pues al retrasar la combustión, las temperaturas alcanzadas en la cámara son menores. Además, las mayores emisiones de NO_x corresponden, ver Figura 7.34, con los modos de mayor carga, y es en éstos donde la combustión se encuentra más adelantada debido a la mayor cantidad de combustible inyectado.
- A igualdad de ángulo de inicio de la combustión, la adición de biodiesel a la mezcla combustible disminuye, en general, la emisión de óxidos de nitrógeno. Únicamente en el caso del biodiesel ALM la adición de biodiesel incrementa solo muy levemente (es incluso inapreciable en la Figura 7.36) estas emisiones. Además, un análisis estadístico a los coeficientes que aparecen en las ecuaciones (7.7) mostró que todos ellos son significativos, a excepción precisamente del coeficiente que

acompaña a la fracción volumétrica de biodiesel en la ecuación correspondiente al biodiesel ALM.

Este resultado demuestra que no solo las propiedades del biodiesel que afectan al ángulo de inicio de la combustión tienen efecto sobre la emisión de NO_x (mayor emisión de NO_x cuanto más adelantada está la combustión). Además, existen otras propiedades inherentes al biodiesel (como pueden ser la menor temperatura adiabática de llama, ver capítulo 6, o el menor contenido en oxígeno de la llama (ver capítulo 3), recogidas todas ellas en el término z_b de la ecuación (7.7), que también afectan a esta emisión, pero dichas propiedades disminuyen la emisión de NO_x respecto del diesel de referencia. Por tanto, se concluye que el pequeño incremento de NO_x con biodiesel (Figura 7.35) se debe únicamente al adelanto del inicio de la combustión respecto del obtenido con diesel. Las causas que justifican este adelanto y, por tanto, el incremento de NO_x , han sido comentadas en profundidad en la revisión del capítulo 3 de esta tesis, siendo el adelanto de la inyección la más aceptada entre los autores [5][15][44][49].

7.2.4.6. Monóxido de carbono.

La Figura 7.37 muestra la emisión específica de monóxido de carbono. Se observa que dicha emisión fue nula en todos los casos, excepto en el modo de menor *pme*, sin que se tratase de un error o avería en el equipo de medición. Esto es debido a la baja emisión de monóxido de carbono en motores diesel de inyección directa, como el ensayado en esta tesis, donde los niveles de este contaminante se encuentran muy por debajo de los límites marcados en normativa. Otros autores, citados en el capítulo 3, sí detectan niveles significativos de monóxido de carbono, pero casi siempre en modos de muy baja carga (como el ralentí) [50][51], aunque también en alta carga y, por tanto, alto dosado, puede formarse monóxido de carbono.

En el único modo con emisión de monóxido de carbono los valores tienen una dispersión muy grande, y no parece que la adición de biodiesel en el combustible tenga un efecto claro. Un análisis estadístico de dichos valores confirmó que la emisión específica de monóxido de carbono fue independiente del porcentaje de biodiesel ensayado, lo cual difiere de la tendencia más generalizada en bibliografía, que es la de reducción de monóxido de carbono al aumentar el contenido de biodiesel [6][31][52]. No obstante, y recordando lo presentado en la revisión bibliográfica del capítulo 3, algunos autores encuentran aumentos de monóxido de carbono con biodiesel en baja carga [50][51][53], o diferencias no significativas respecto al gasóleo convencional [54]. En todo caso, al no emitir monóxido de carbono en cuatro de los cinco modos ensayados, es muy arriesgado afirmar que el biodiesel no influya, ni positiva ni negativamente, en la emisión de monóxido de carbono. Por la misma razón no fue posible determinar si la insaturación o el uso previo del aceite tienen efecto alguno en la emisión de monóxido de carbono del biodiesel obtenido a partir de él.

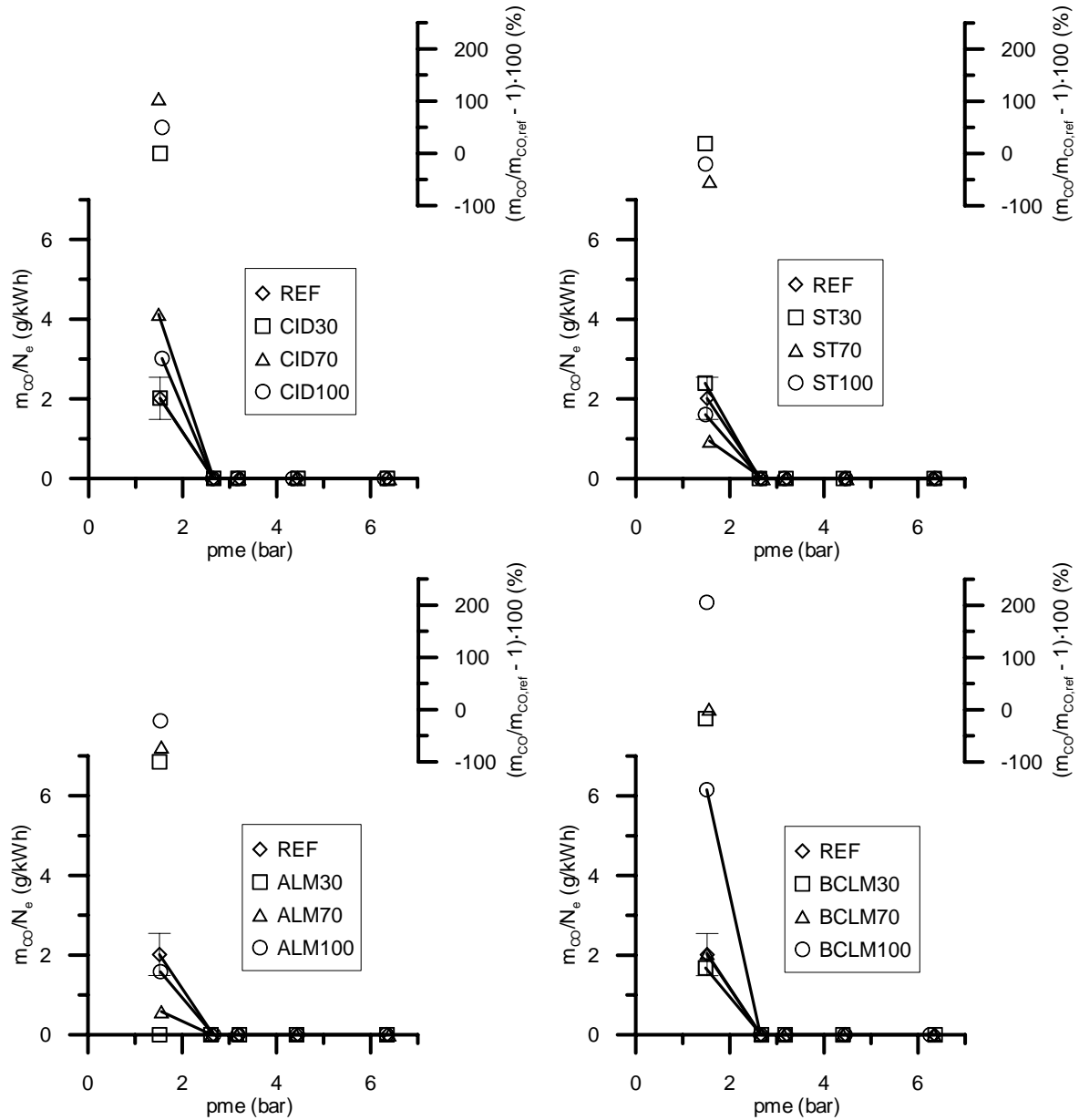


Figura 7.37. Emisión específica de monóxido de carbono frente a *pme*.

7.2.4.7. Hidrocarburos totales.

La emisión específica de hidrocarburos totales, medida en ppm de carbono con el equipo descrito en el capítulo 4, se muestra en la Figura 7.38, donde se observa a simple vista una disminución de dicha emisión en las mezclas con biodiesel respecto al diesel de referencia. Como en apartados anteriores se realizó un análisis estadístico de los datos, concluyéndose que tanto el modo de funcionamiento como el contenido en biodiesel fueron significativos. En lo que al modo se refiere, la emisión de hidrocarburos en el modo de menor *pme* fue significativamente mayor que en el resto de modos, que además no resultaron significativamente distintos entre sí. Este resultado también se puede apreciar a simple vista en la Figura 7.38. En cuanto al porcentaje de biodiesel en el combustible, el análisis estadístico mostró que la emisión de hidrocarburos con diesel de referencia fue mayor que con cualquiera de las mezclas de biodiesel (30, 70 y 100%), pero éstas no fueron significativamente diferentes entre sí. No obstante, la baja emisión específica de hidrocarburos de la mayoría de los modos ensayados tiene dos consecuencias negativas sobre la fiabilidad de estos resultados:

- En primer lugar, al ser la concentración de hidrocarburos en el escape tan baja, los valores obtenidos con el equipo de medición son menos fiables, dificultando enormemente la comparación entre combustibles, debido a que la lectura del equipo es sólo ligeramente superior que su precisión. En concreto, valores de sólo 7 ppm fueron medidos en algunos modos y combustibles.
- En segundo lugar, las conclusiones de un análisis estadístico en el que intervienen datos de muy diferentes valores absolutos pueden estar condicionadas por aquéllos de mayor valor absoluto.

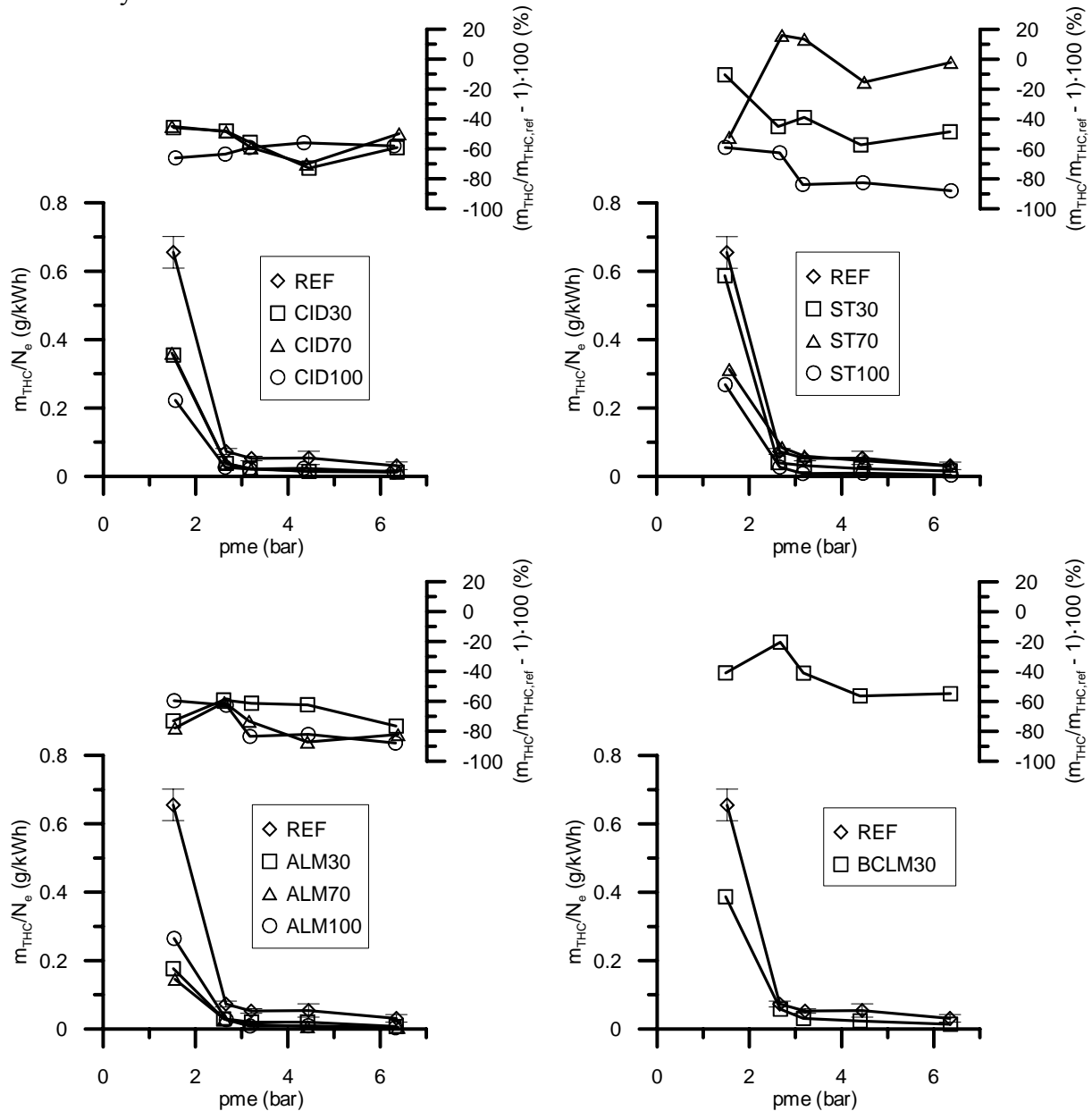


Figura 7.38. Emisión específica de hidrocarburos totales frente a pme .

La segunda consecuencia mencionada en el párrafo anterior puede evitarse si en vez de analizar la emisión específica de hidrocarburos se analiza la diferencia de ésta respecto a la del diesel de referencia, como se ha hecho en otros apartados. Dicho análisis mostró que la disminución porcentual de hidrocarburos con biodiesel era independiente del modo ensayado, pero en este caso el porcentaje de biodiesel sí fue significativo ya que dicha disminución era mayor con biodiesel puro que con mezclas al 30 o 70%, si bien estas últimas no fueron estadísticamente distintas entre sí. Por otra

parte, la disminución promedio de emisión de hidrocarburos fue del 70% con biodiesel puro, mismo valor que encontraron otros investigadores [26][43][55].

También la procedencia del biodiesel fue analizada estadísticamente, aunque no se tuvo en cuenta el biodiesel BCLM por no disponer de datos para sus mezclas al 70 y 100%, ver Figura 7.38, debido a una avería en el equipo de medición cuando se ensayaron estos combustibles. Las tres procedencias estudiadas (ALM, CID y ST) fueron estadísticamente diferentes, resultando el biodiesel ALM el de mayor reducción de hidrocarburos, y ST el de menor reducción. En este caso, sí es posible según los datos anteriores que el uso previo del aceite de partida tenga influencia en la emisión de hidrocarburos, pues el biodiesel procedente de aceite sin usar, biodiesel ALM, fue el de mayor reducción, seguido del procedente de aceite usado con bajo estrés térmico, biodiesel CID, y por último el biodiesel ST, procedente de aceite usado con alto estrés térmico. No parece que la insaturación del biodiesel tenga influencia en esta emisión, a diferencia de lo ocurrido con las emisiones de partículas y óxidos de nitrógeno.

7.3. RESULTADOS EN TRANSITORIO.

7.3.1. Prestaciones.

7.3.1.1. Par efectivo y régimen de giro.

Las siguientes figuras presentan el par efectivo en el caso de los transitorios de par a régimen constante (Figura 7.39 y Figura 7.40) y transitorio de arrastre a régimen constante (Figura 7.42), y el régimen de giro en el caso del transitorio de régimen a par constante (Figura 7.41). Se observa en ellas que, con independencia del combustible empleado y tal y como se pretendía, se obtuvieron los mismos valores de par efectivo y régimen de giro (también, por tanto, de potencia) en los modos inicial y final de los transitorios, resultados coherentes con los obtenidos al ensayar los modos estacionarios, ver apartado 7.2.1.1. Este comportamiento es el esperado, pues la condición metodológica de estos ensayos transitorios es que el régimen y par al inicio y al final del transitorio sean los de consigna, independientemente del combustible ensayado.

También la evolución del par y/o régimen durante el transitorio propiamente dicho (es decir, desde que cambian las condiciones de par o régimen iniciales hasta que se llega a las finales) fueron independientes del tipo de combustible. Se concluye, pues, que el contenido en biodiesel no afecta a velocidad ni la forma con la que el motor es capaz de pasar de un modo de funcionamiento a otro ante una demanda del usuario. Por tanto, no es de esperar que un vehículo, en sus condiciones de operación habituales en ciudad y carretera, pierda capacidad de aceleración al emplear biodiesel en lugar de gasóleo convencional.

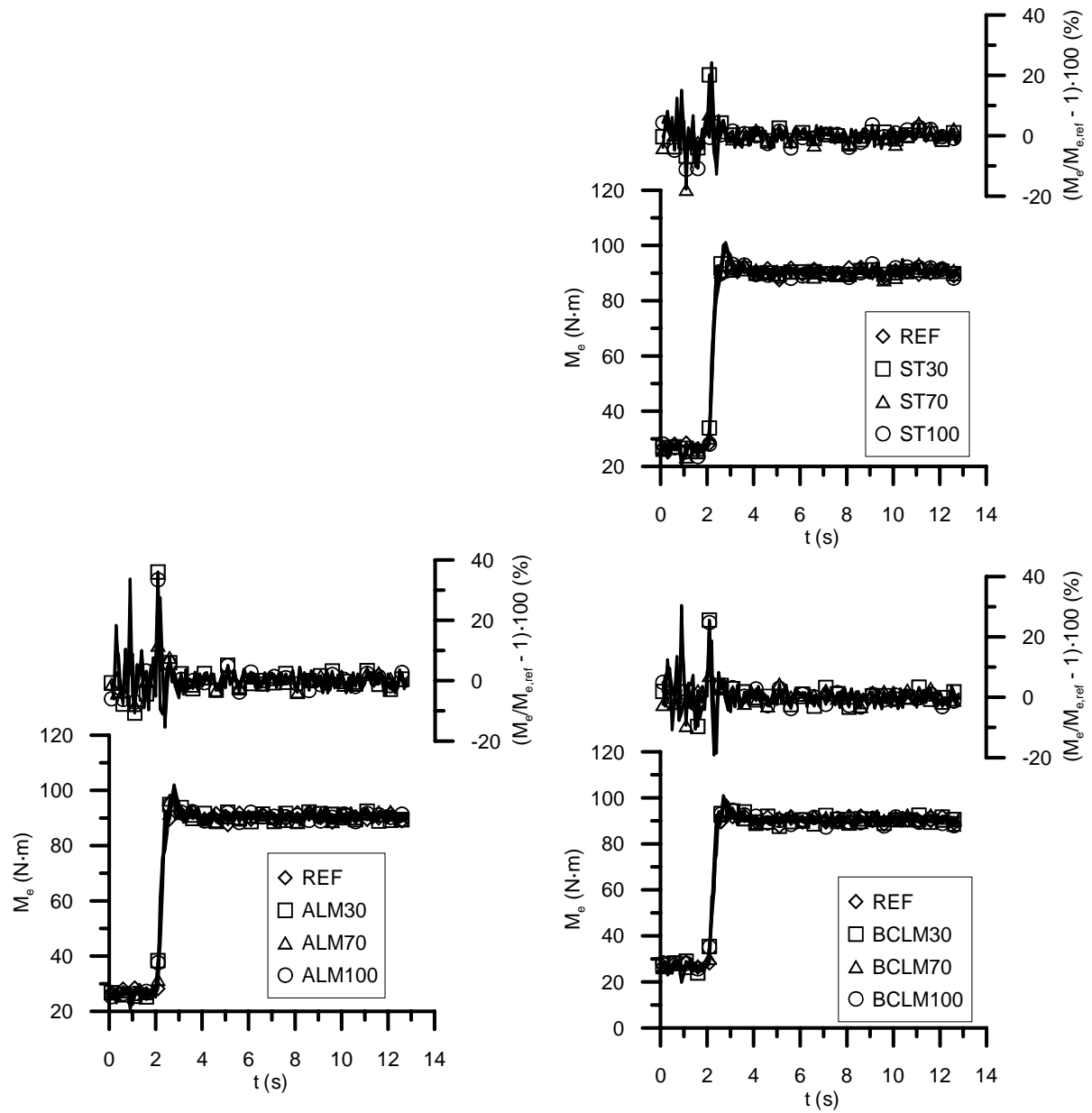


Figura 7.39. Evolución del par efectivo en el transitorio de par a bajo régimen (AA').

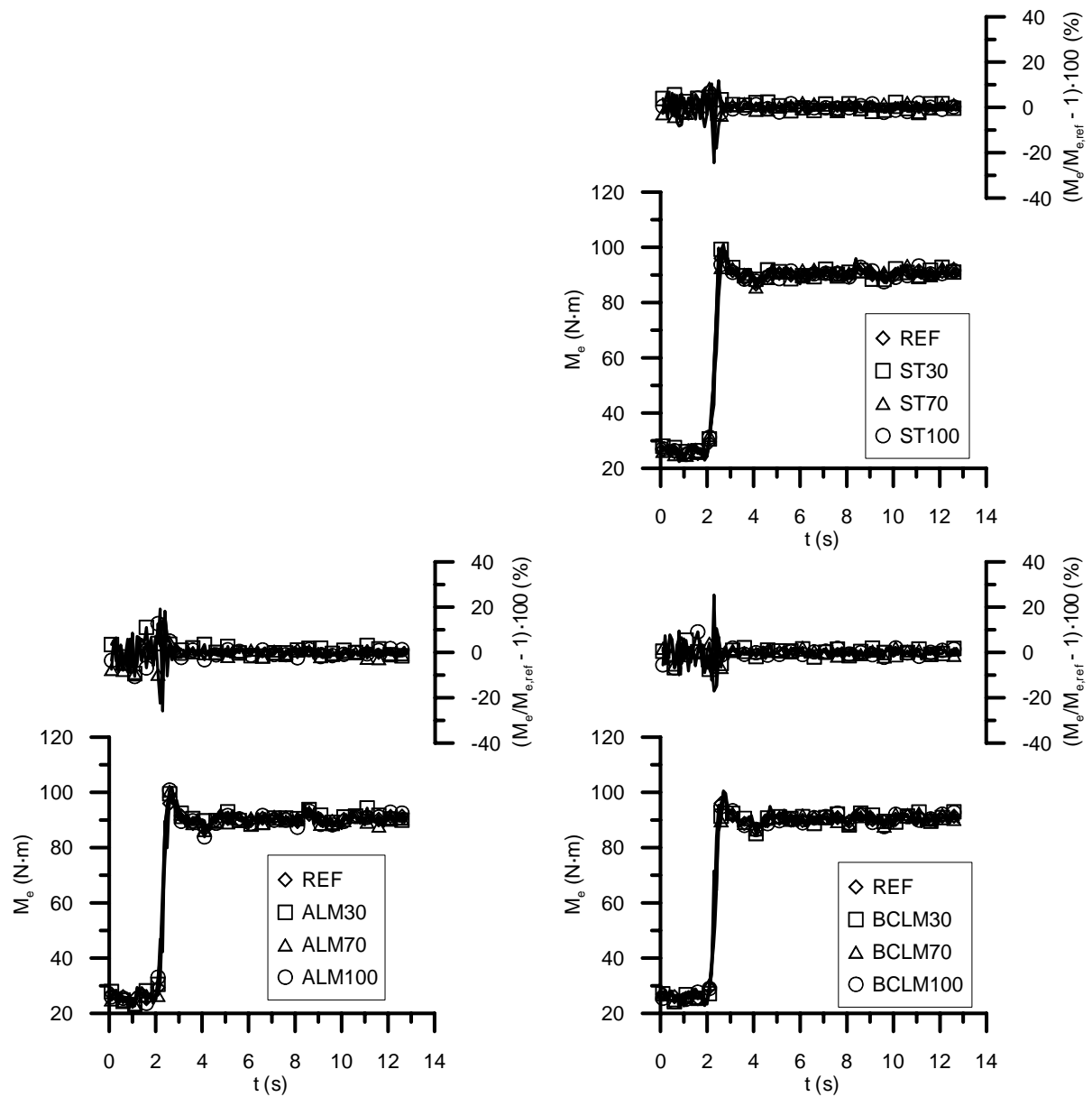


Figura 7.40. Evolución del par efectivo en el transitorio de par a alto régimen (BB').

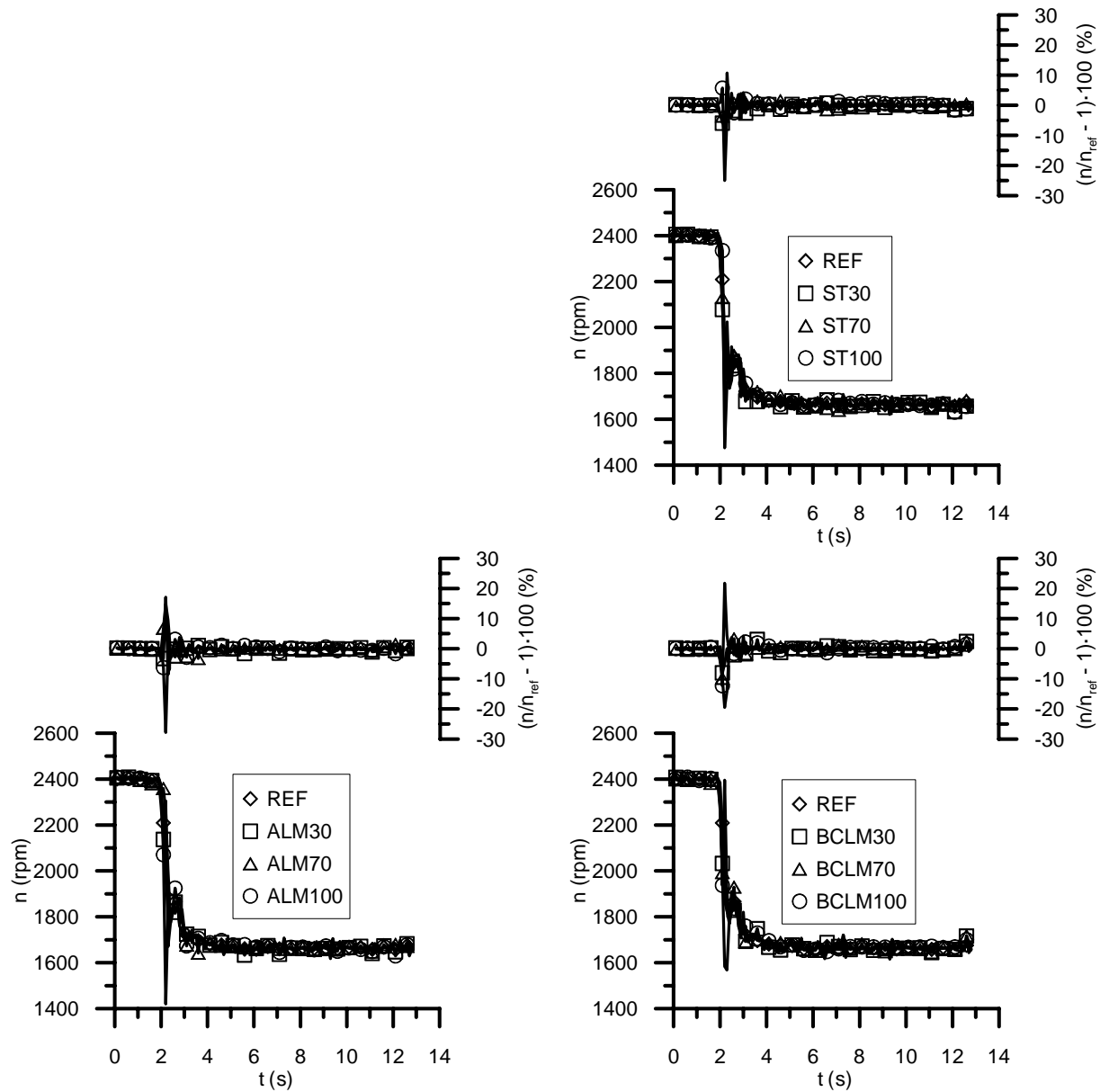


Figura 7.41. Evolución del régimen de giro en el transitorio de régimen (B'A').

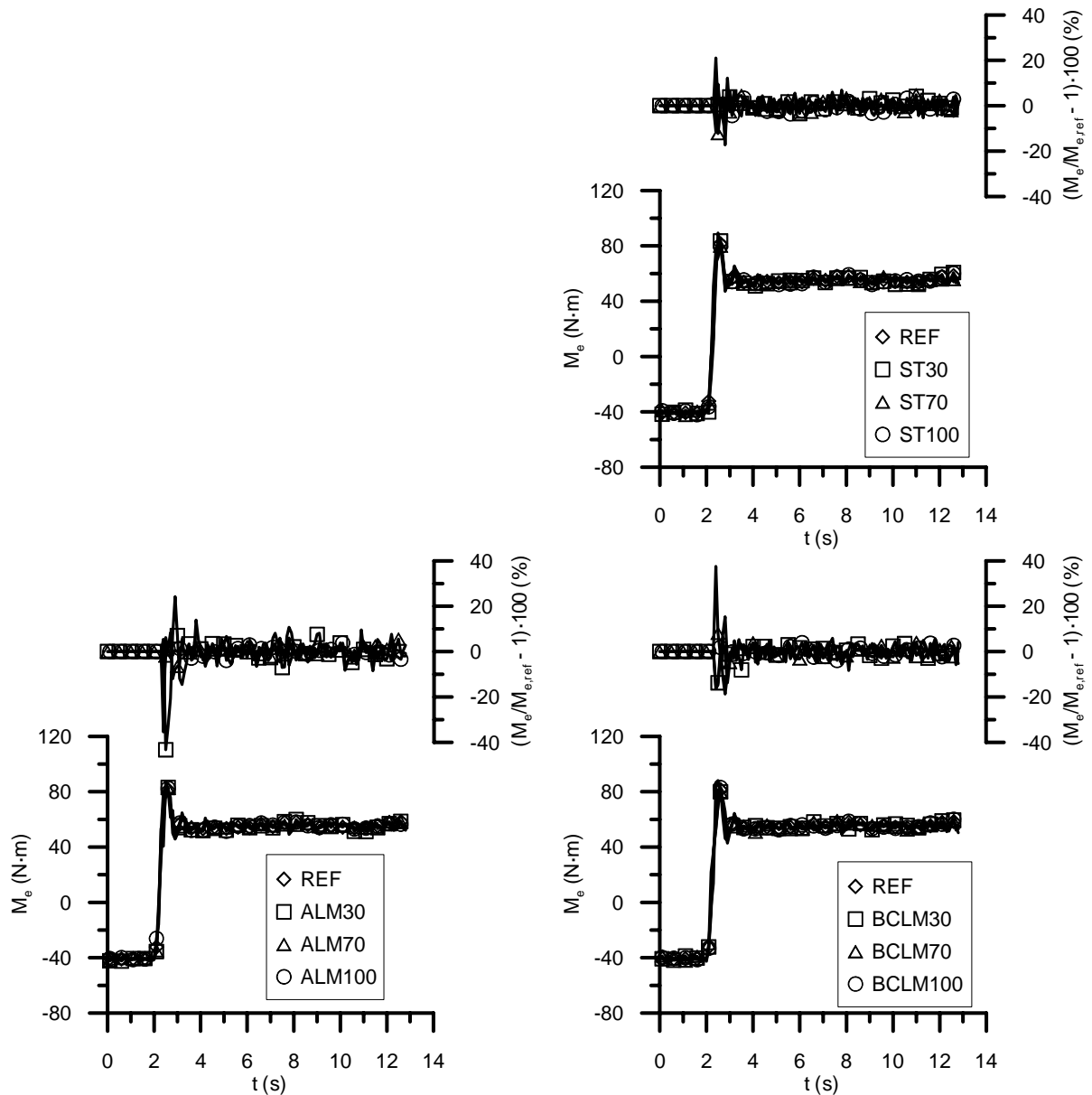


Figura 7.42. Evolución del par efectivo en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).

7.3.1.2. Consumo de combustible.

Las siguientes figuras presentan el consumo de combustible durante los cuatro transitorios ensayados. En todos ellos se observa que en los modos inicial y final de los transitorios el consumo de combustible es mayor al aumentar la proporción de biodiesel en la mezcla combustible, en la misma línea de lo obtenido en el apartado 7.2.1.2 sobre modos estacionarios, debido al menor poder calorífico del biodiesel. Durante el escaso tiempo que dura el transitorio propiamente dicho, las diferencias porcentuales de consumo de combustible respecto del obtenido con diesel de referencia (eje de ordenadas derecho) oscilan en torno al valor obtenido en los modos inicial y final, excepto en el transitorio de arrastre, como se comenta en el siguiente párrafo. Por tanto, se concluye que el uso de biodiesel en el combustible durante un transitorio no supone mayor (ni menor) incremento de combustible que el que se tiene en condiciones estacionarias debido a su menor poder calorífico. Por otra parte, dichas oscilaciones mostraron, en todos los casos, un menor consumo por parte del biodiesel y sus mezclas en la primera parte del transitorio, y un mayor consumo en la segunda parte, lo cual supone un cierto retraso en el incremento del consumo de combustible en el caso del

biodiesel respecto al del diesel. Se realizan a continuación dos comentarios sobre este resultado:

- El retraso del consumo de combustible en el caso del biodiesel y sus mezclas, respecto del correspondiente al diesel de referencia, no implicó, como se mostró en el apartado anterior, un retraso en la evolución del par o el régimen (n_i , en consecuencia, de la potencia), pero sí pudo tener consecuencias positivas en la evolución de la opacidad durante el transitorio, tal y como se explica en el apartado siguiente (apartado 7.3.2.1).
- Aunque el calado de las señales puede ser responsable de tal oscilación, se ha comprobado que un ligero adelanto o retraso de la curva de consumo de combustible con diesel de referencia (curva respecto de la cual se han calculado las variaciones porcentuales) no modifica sustancialmente la forma de estas curvas.

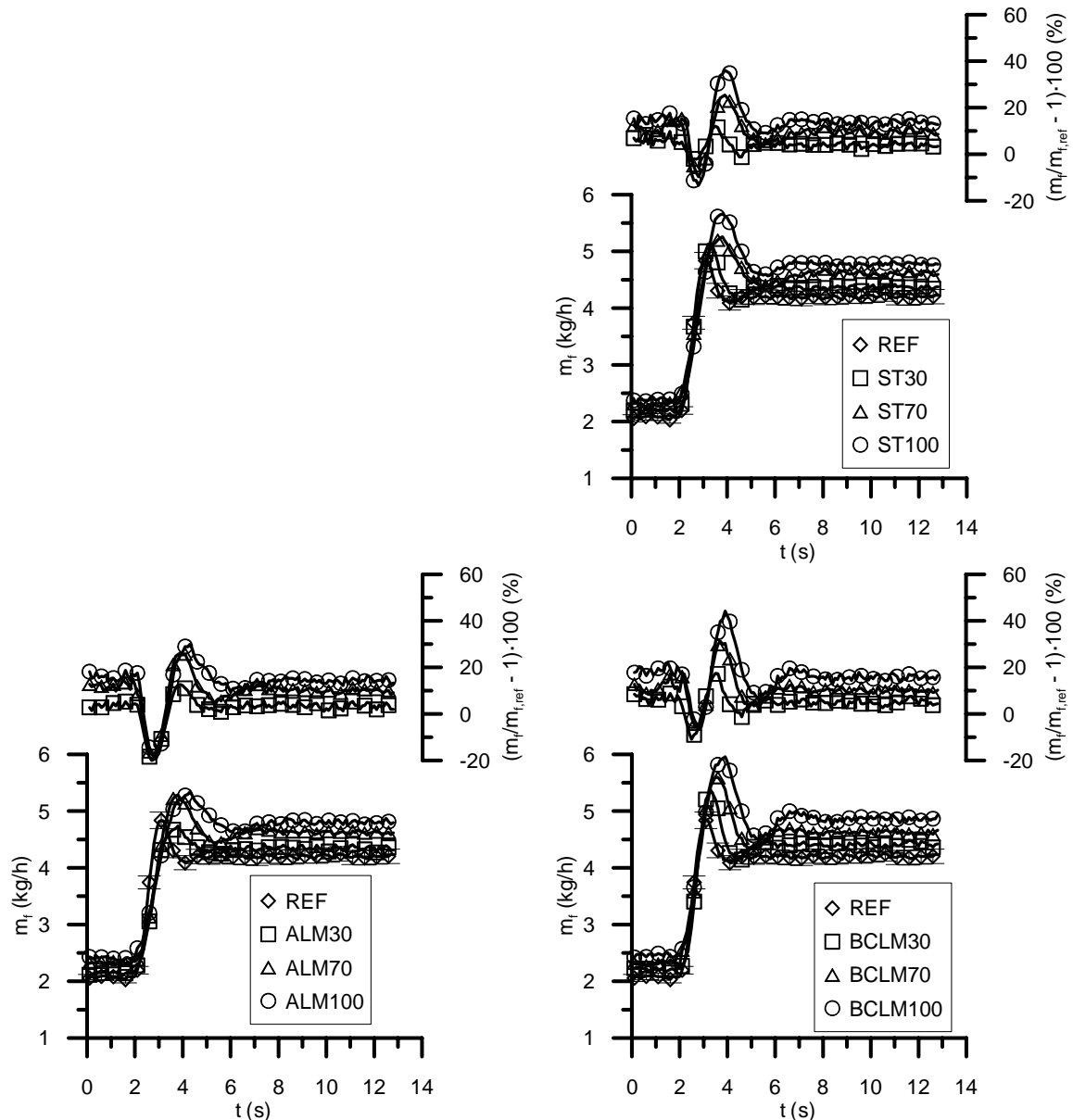


Figura 7.43. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de par a bajo régimen (AA').

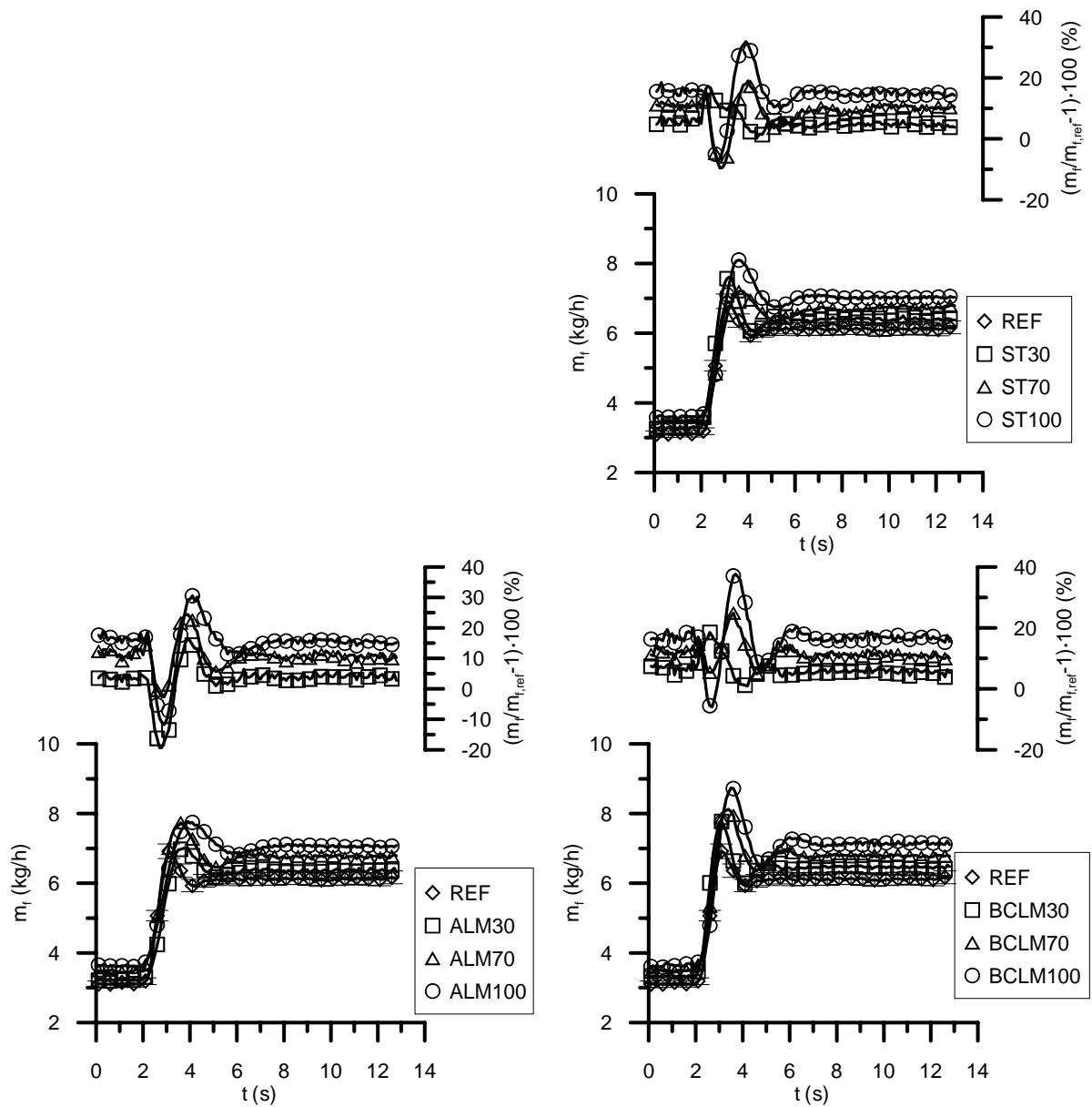


Figura 7.44. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de par a alto régimen (BB').

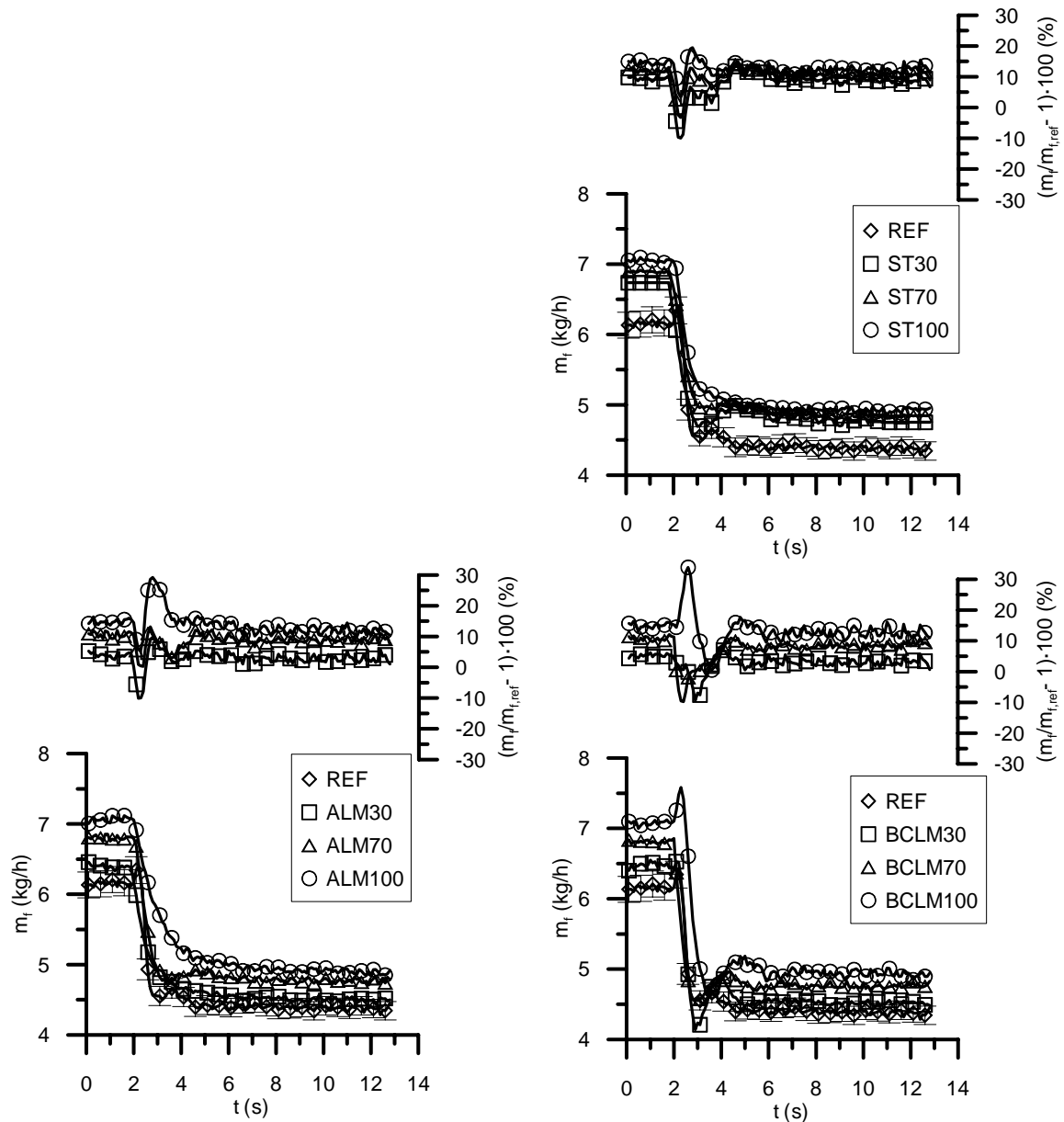


Figura 7.45. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de régimen (B'A').

Sólo en el transitorio de arrastre, Figura 7.46, no se observa la misma oscilación que en el resto de transitorios. Aquí el incremento de consumo con biodiesel durante el transitorio es ligeramente mayor que el obtenido en los modos inicial y final del mismo. También en este caso se ha comprobado que el calado de la señal de referencia no es la causa, pues ligeros adelantos y retrasos de la misma no modificaron la forma de las curvas.

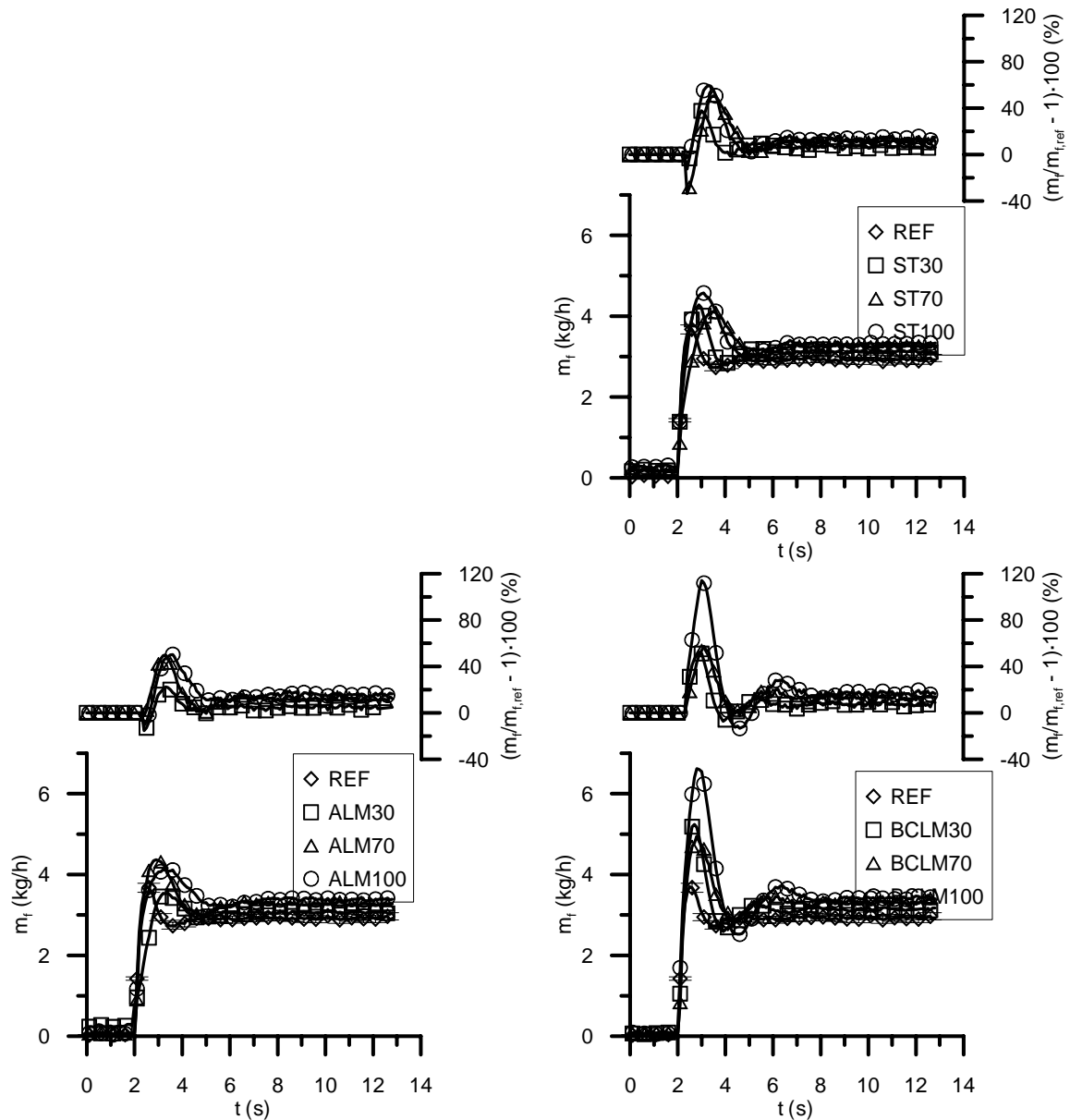


Figura 7.46. Evolución del consumo de combustible en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).

7.3.2. Emisiones.

7.3.2.1. Opacidad del humo.

Las siguientes figuras presentan la opacidad de los gases de escape en los dos transitorios de par (Figura 7.47 y Figura 7.48), el transitorio de régimen (Figura 7.49) y el transitorio de arrastre (Figura 7.50). En todas ellas se observa, en los modos inicial y final de los transitorios, una clara disminución de la opacidad al incrementar el contenido en biodiesel del combustible, siendo dicha disminución aproximadamente del 60-80%. Este rango es coherente con el valor obtenido al cuantificar la disminución de hollín con biodiesel en los modos estacionarios, ver apartado 7.2.4.1, y que fue del 69%.

La conclusión más interesante se obtiene al analizar las diferencias porcentuales de opacidad del humo respecto de la medida con combustible de referencia en el transitorio propiamente dicho (estas diferencias aparecen nuevamente en el eje de ordenadas derecho de las figuras). En los transitorios de par y régimen se aprecia una disminución aún mayor de la opacidad al emplear biodiesel que la que se tiene en los modos inicial y final, especialmente en el transitorio de par a alto régimen (ver Figura

7.48), lo cual constituye una importante ventaja del biodiesel en unas condiciones de funcionamiento, las transitorias, especialmente importantes durante la conducción habitual de los vehículos. Este comportamiento se puede deber al retraso, ya comentado en el apartado 7.3.1.2, que experimenta el consumo de combustible con biodiesel y sus mezclas respecto del diesel de referencia en dichos transitorios. La Figura 7.51 muestra el valor pico de opacidad y la opacidad promedio durante los cuatro primeros segundos del transitorio en función de la proporción de biodiesel en el combustible. Se observa que, a diferencia de lo que ocurre en estacionarios donde el descenso de opacidad fue lineal con el porcentaje de biodiesel en el combustible (ver apartado 7.2.4.1), en el caso de los transitorios bajos porcentajes de biodiesel resultan, en términos relativos, más efectivos en la reducción de opacidad, especialmente en los dos transitorios de par a régimen constante.

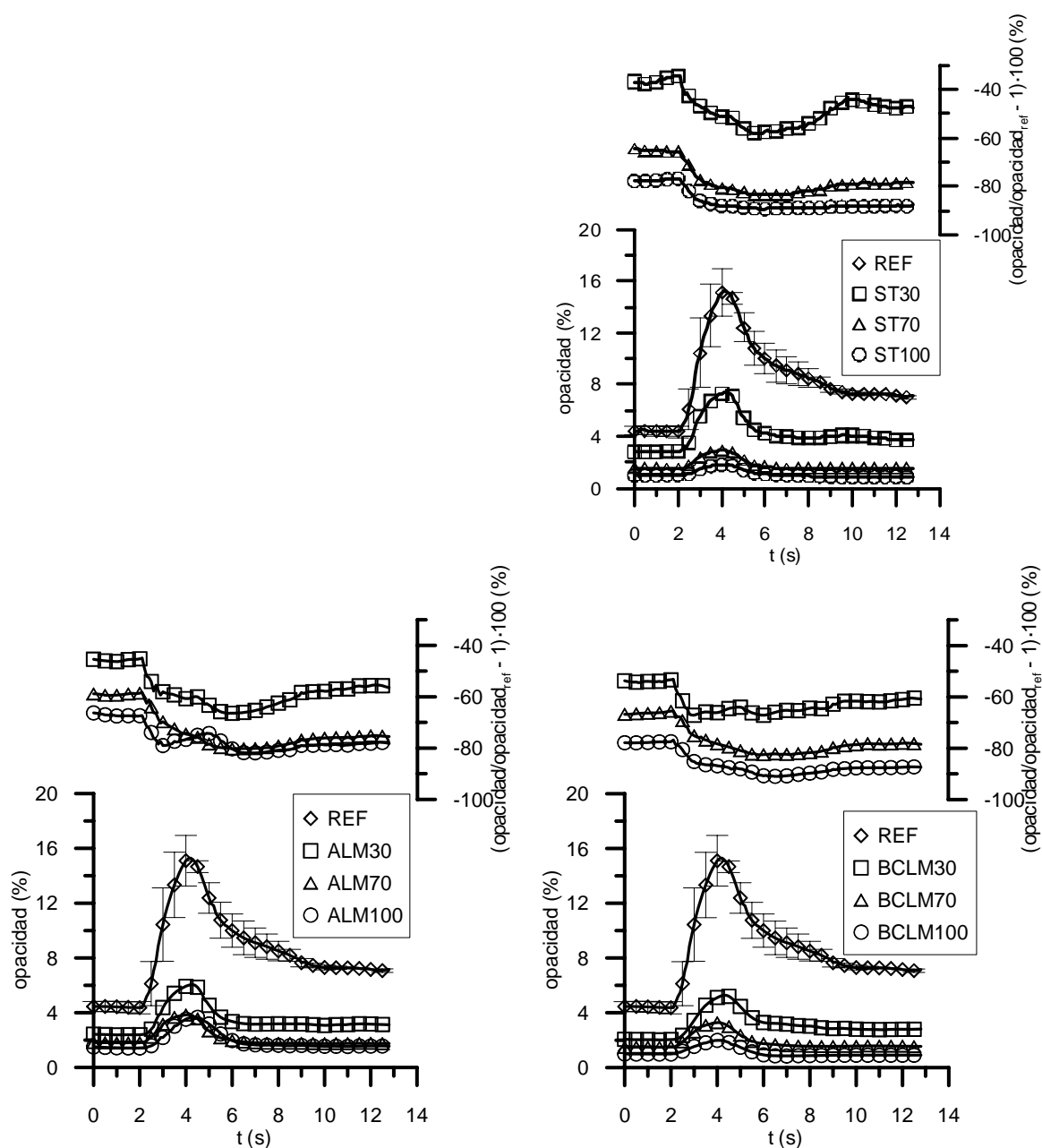


Figura 7.47. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de par a bajo régimen (AA').

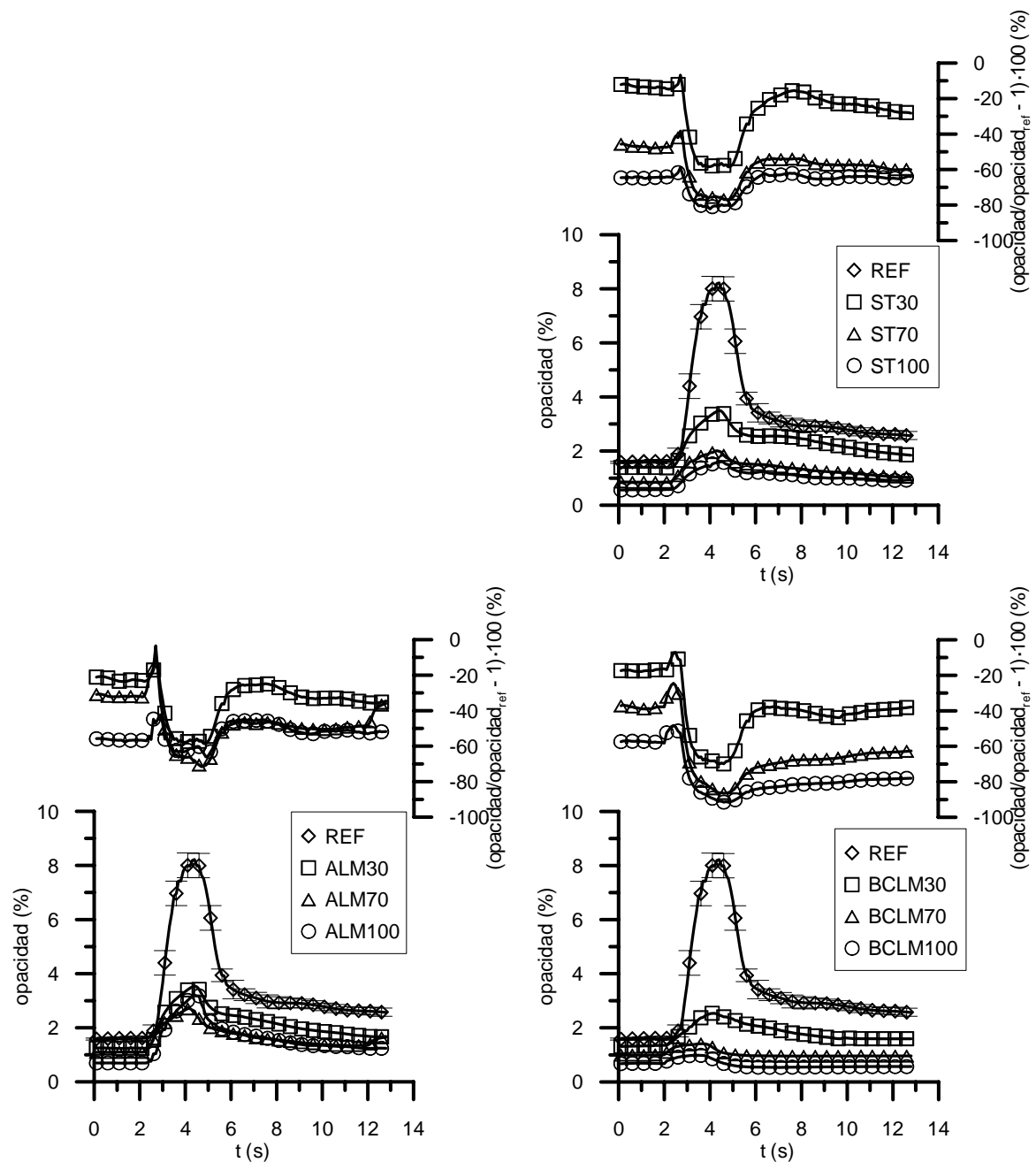


Figura 7.48. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de par a alto régimen (BB').

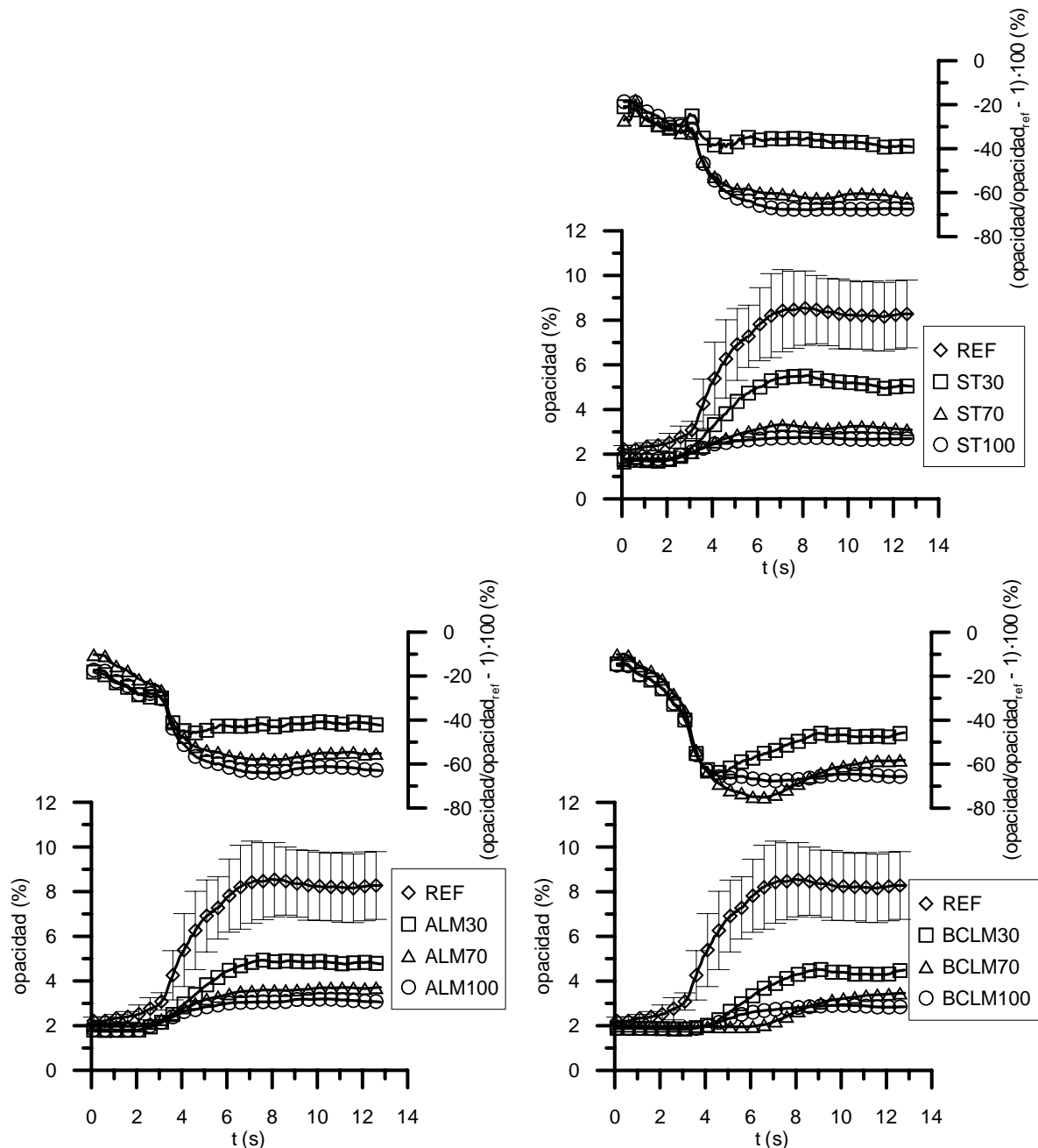


Figura 7.49. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de régimen (B'A').

A diferencia de los transitorios de régimen y par, en el transitorio de arrastre, Figura 7.50, no se obtienen grandes descensos de opacidad con biodiesel durante el transitorio, e incluso se observan notables incrementos respecto del diesel de referencia. No obstante, dicho resultado debe ser tomado con muchas reservas porque la opacidad del modo inicial del transitorio es nula y, por tanto, las diferencias porcentuales al comenzar el mismo se pueden ver muy afectadas por el bajo valor absoluto de las medidas. En cualquier caso, dicho resultado es consistente con el hecho de que en el transitorio de arrastre el incremento de consumo de combustible con biodiesel y sus mezclas no estuvo retrasado respecto del gasóleo de referencia, según se explicó en el apartado 7.3.1.2.

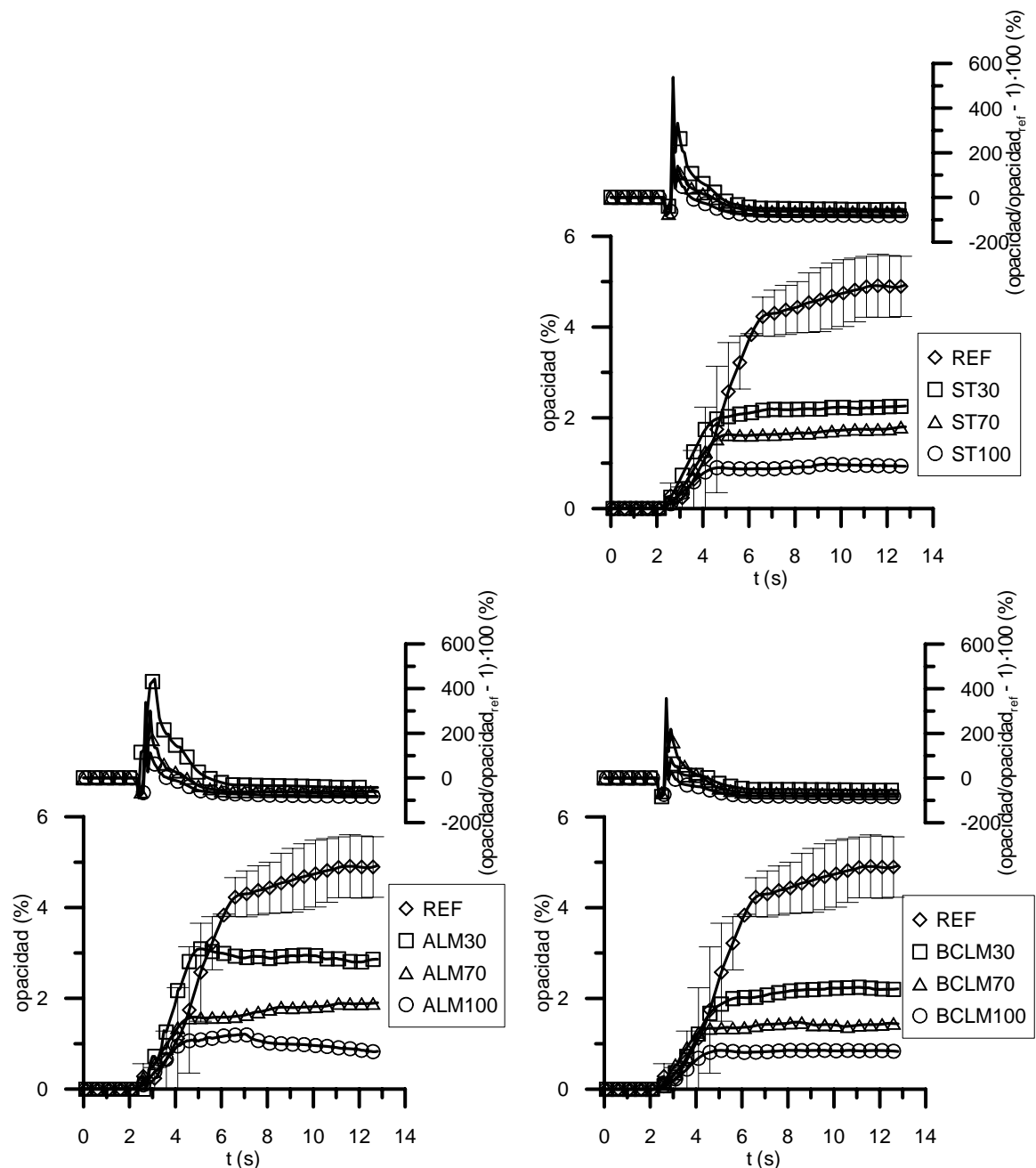


Figura 7.50. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de arrastre ($A_M A_F$).

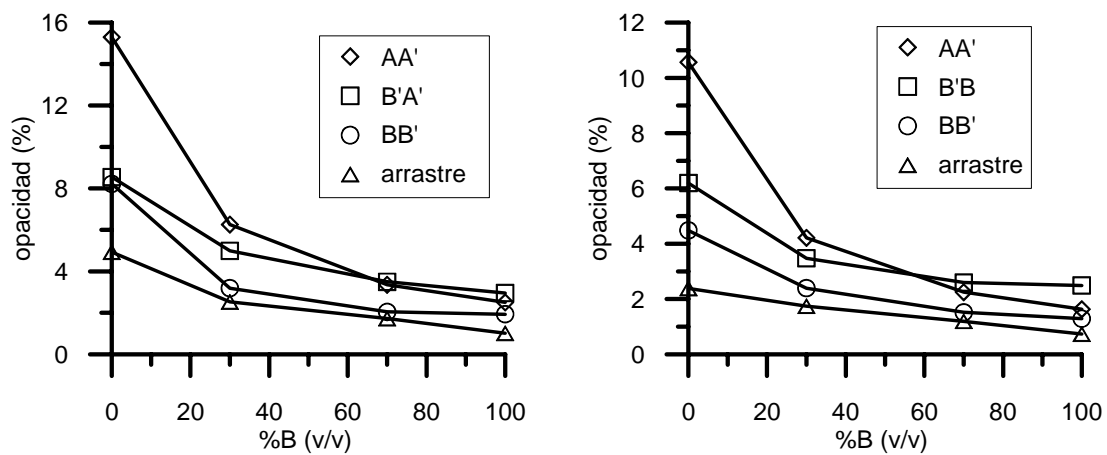


Figura 7.51. Pico de opacidad (izqda.) y valor promedio de opacidad (dcha.) en los transitorios.

Finalmente en la Figura 7.52 se presenta el transitorio de arranque del motor para comprobar cuál es el efecto del biodiesel en condiciones frías, además de la temperatura ambiente en cada ensayo en el instante del arranque. Dicha figura muestra la opacidad obtenida con todas las mezclas del biodiesel ST, además del combustible de referencia, pues con el resto de mezclas no fue posible arrancar el motor sin ayuda externa. Se observa que en este transitorio, y a diferencia de los anteriores, el biodiesel incrementó la opacidad de los gases de escape, siendo este incremento especialmente significativo con biodiesel puro (donde además la temperatura ambiente no fue inferior a la del día en que se ensayó el combustible de referencia). Este resultado puede deberse a que en condiciones frías la mayor viscosidad del biodiesel y su menor volatilidad dificultan el proceso de atomización y evaporación del combustible en la cámara. En relación a la volatilidad, es sabido que la T10 del biodiesel (temperatura a la que se recoge el 10% de destilado en el ensayo de destilación) es mayor que la del gasóleo convencional, ver capítulo 6, y que cuanto mayor es la T10 de un combustible peor es su capacidad de arranque en frío [56].

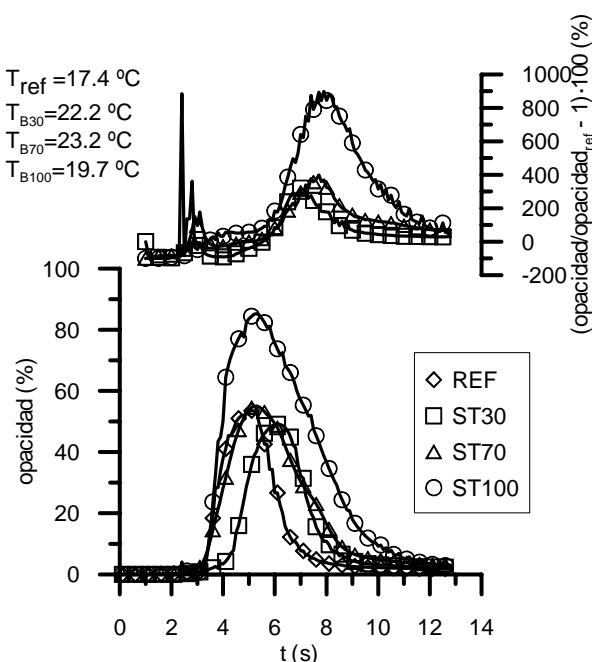


Figura 7.52. Evolución de la opacidad del humo en el transitorio de arranque (OI).

7.3.2.2. Óxidos de nitrógeno.

La concentración de óxidos de nitrógeno en los gases de escape se presenta en las siguientes figuras (Figura 7.53 a Figura 7.56). Al estudiar dicha concentración en los modos inicial y final de los transitorios ensayados, se observa gran variabilidad según los casos. Para unos modos, porcentajes de mezcla y procedencias del biodiesel se obtuvieron descensos respecto del diesel de referencia. Por ejemplo, en el transitorio de par a bajo régimen, Figura 7.53, se midió un descenso del 12% en la emisión de NO_x con el biodiesel puro ALM en el modo inicial del transitorio. Para otras condiciones, se obtuvieron incrementos en estas emisiones, de hasta el 30% en el caso del transitorio de par a alto régimen, Figura 7.54, con el biodiesel puro BCLM y en el modo final del transitorio. En general, el biodiesel aumentó la emisión de NO_x en los modos inicial y final de los transitorios, siendo dicho aumento del 7.5%, en promedio, valor coherente con los resultados obtenidos en el apartado 7.2.4.5 y por la mayoría de autores encontrados en bibliografía, según lo expuesto en el capítulo 3 de esta tesis.

Al contrario que lo ocurrido con la opacidad (apartado 7.3.2.1), al analizar sólo el transitorio no se observó en el caso de los óxidos de nitrógeno un pico en su emisión. Además, el efecto del biodiesel no fue diferente al observado en los modos inicial y final del mismo pues, en general, se obtuvo un pequeño incremento de los óxidos de nitrógeno al aumentar el porcentaje de biodiesel en el combustible, tal como muestra la Figura 7.57, construida a partir del valor promedio de óxidos de nitrógeno durante los cuatro primeros segundos del transitorio.

Sólo el transitorio de arrastre, Figura 7.56, fue algo distinto a los demás, al observarse importantes descensos con biodiesel respecto al diesel de referencia. Al igual que en el caso de la opacidad, este resultado debe ser tomado con precaución porque la emisión del modo inicial del transitorio es nula y, por tanto, las diferencias porcentuales al comenzar el mismo están muy afectadas por el bajo valor absoluto de las medidas.

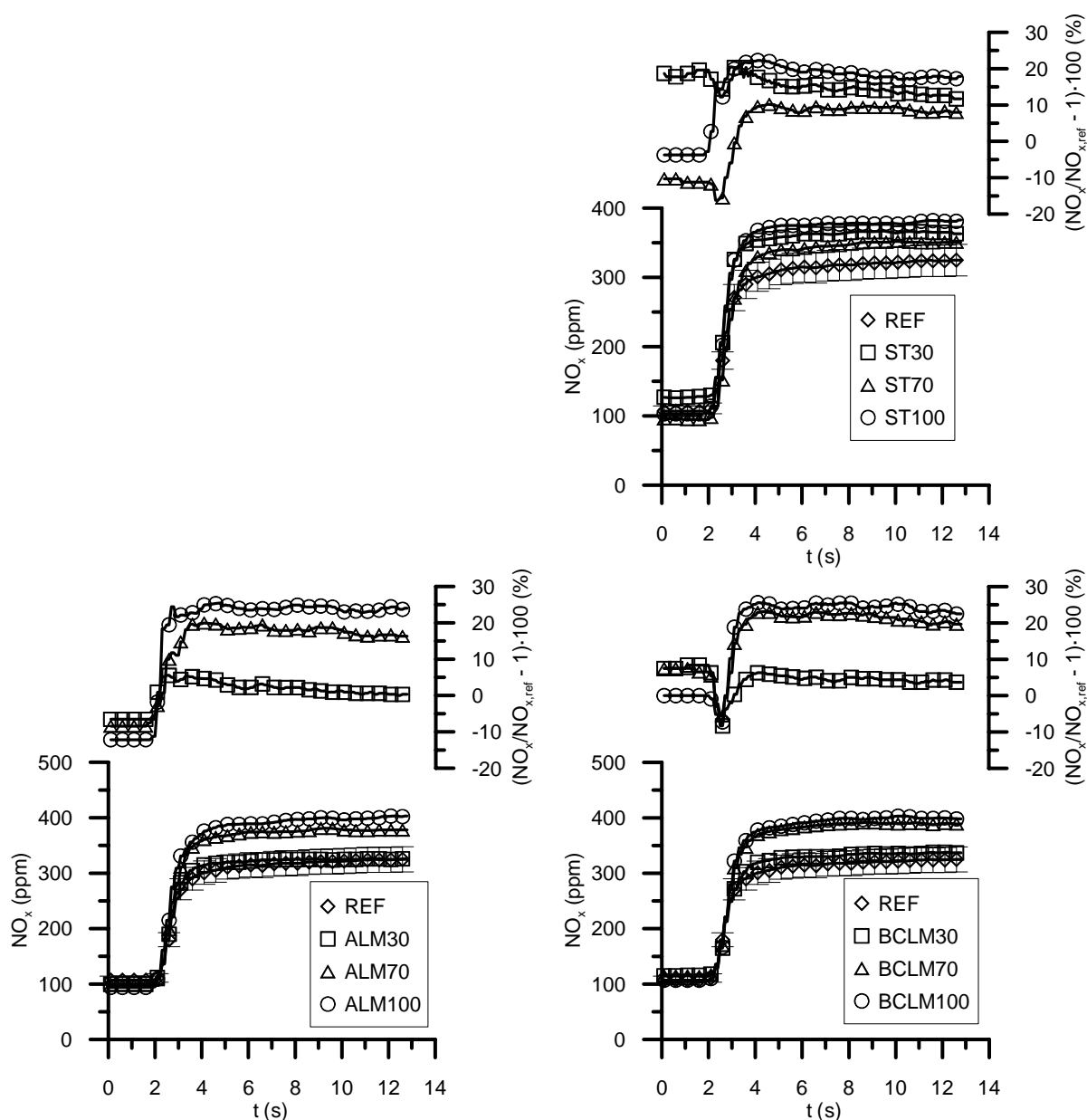


Figura 7.53. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de par a bajo régimen (AA').

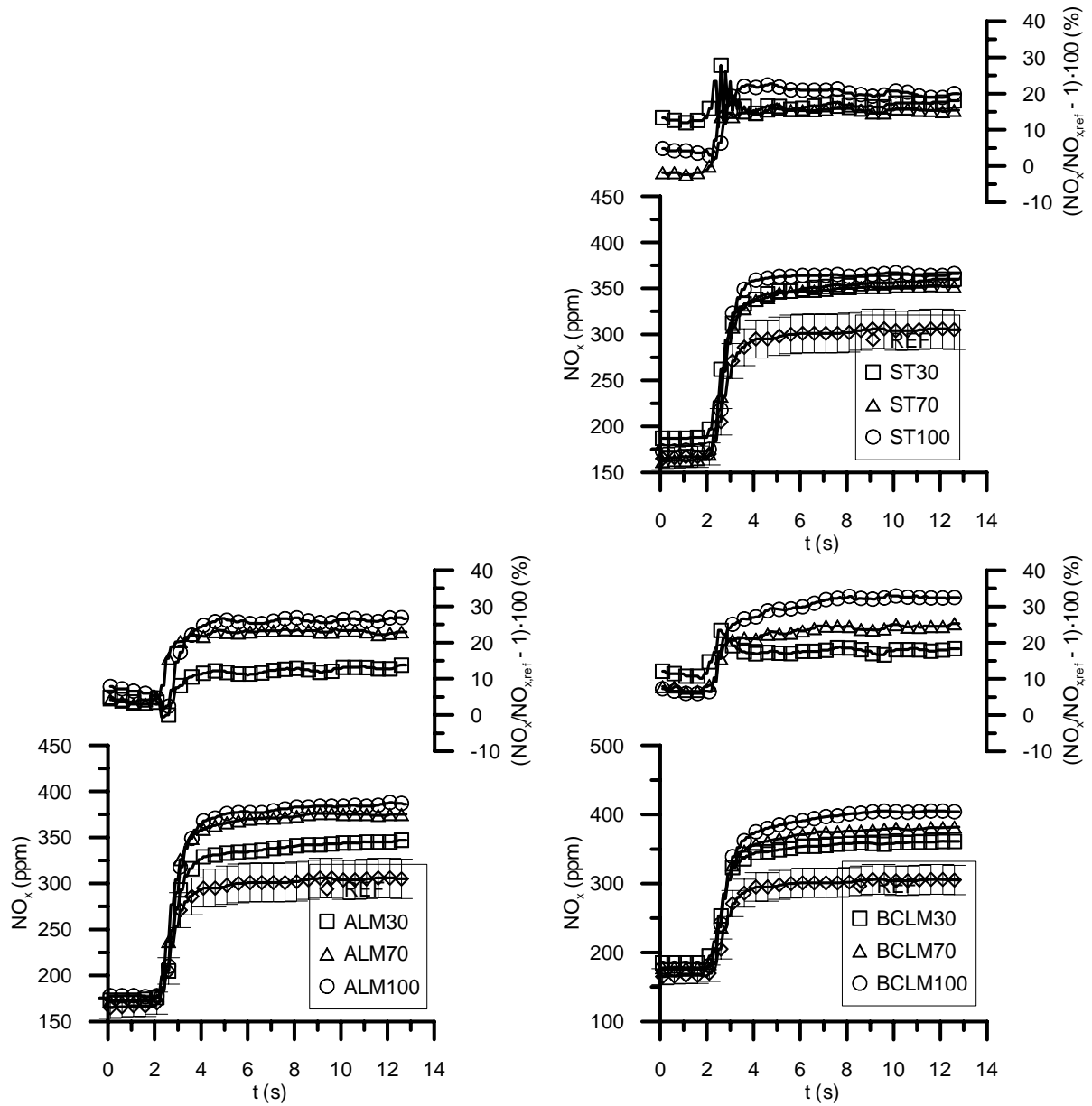


Figura 7.54. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de par a alto régimen (BB').

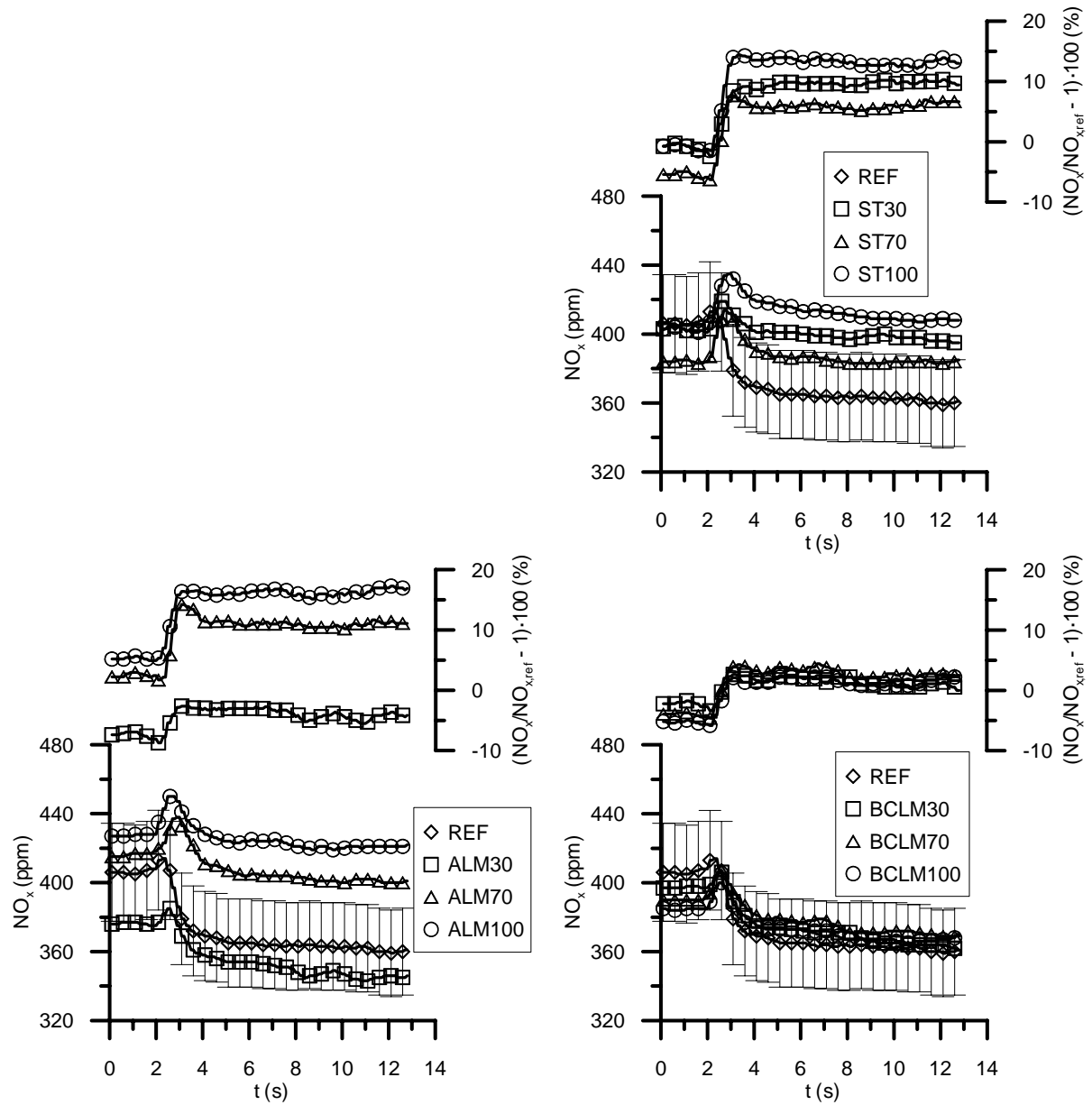


Figura 7.55. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de régimen (B'A').

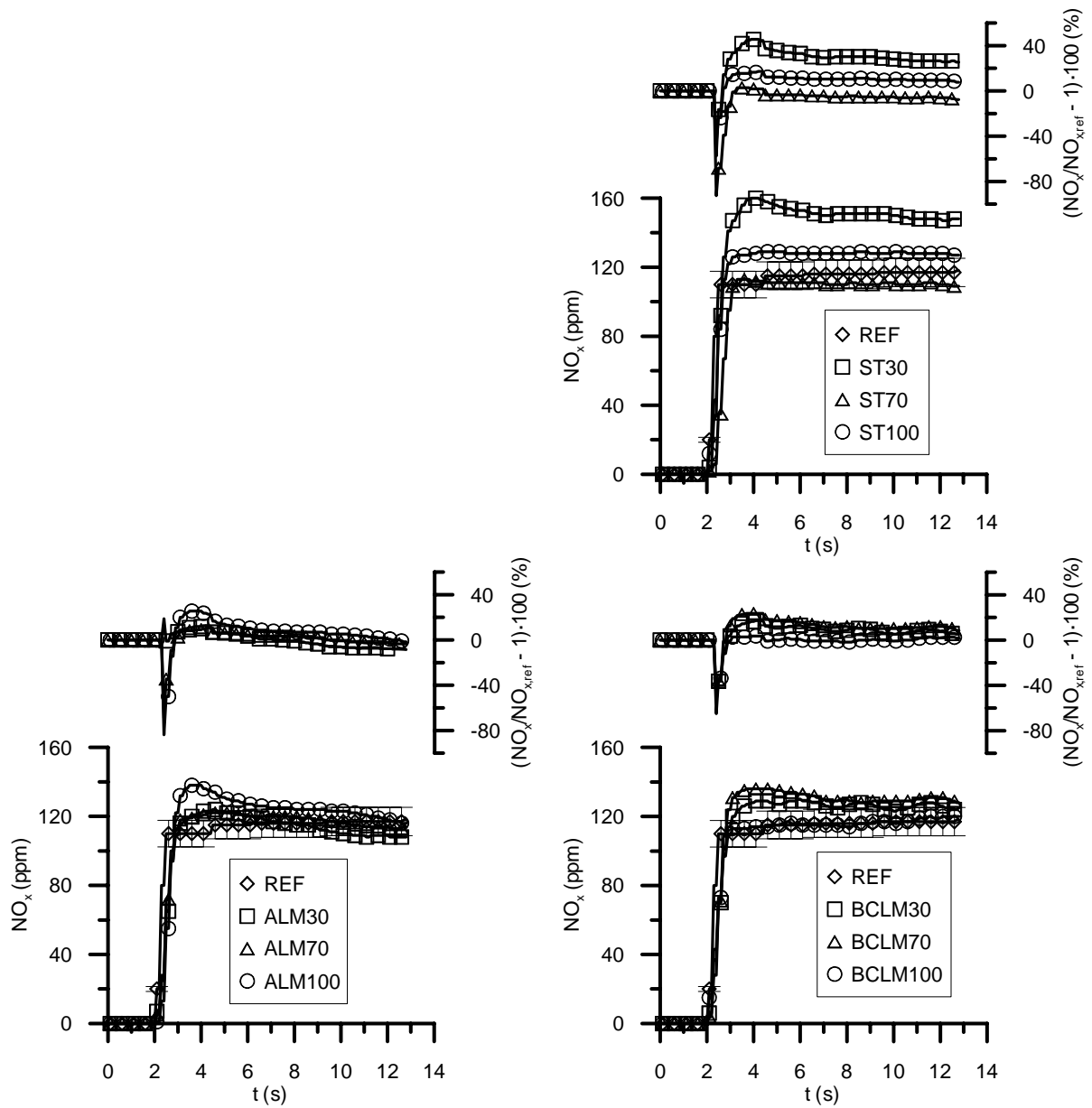


Figura 7.56. Evolución de los óxidos de nitrógeno en el transitorio de arrastre (A_MA_F).

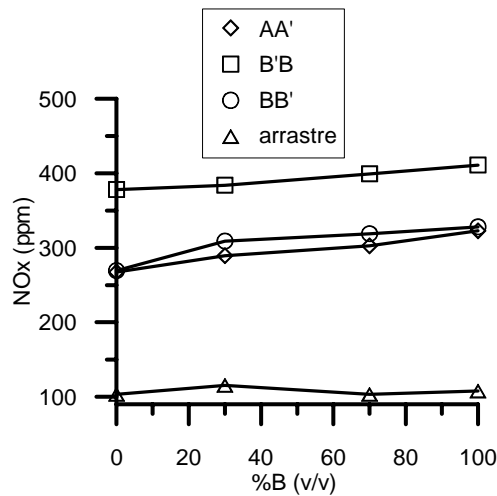


Figura 7.57. Valor promedio de emisión de óxidos de nitrógeno durante los transitorios ensayados.

7.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 7.

- [1] Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Agudelo J.R., 2007. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Technology* doi:10.1016/j.biortech.2007.01.033.
- [2] Armas O., Hernández J.J., Cárdenas M.D., 2006. Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation. *Fuel* **85**, 2427-2438.
- [3] Tsolakis A., 2006. Effects on Particle Size Distribution from the Diesel Engine Operating on RME-Biodiesel with EGR. *Energy & Fuels* 10.1021/ef050385c. Disponible on line en: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/asap.cgi/enfuem/asap/pdf/ef050385c.pdf>
- [4] Puhan S., Vedaraman N., Sankaranarayanan G., Bharat Ram B.V., 2005. Performance and emission study of Mahua oil (madhuca indica oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel engine. *Renewable Energy* **30**, 1269-1278.
- [5] Senatore A., Cardone M., Rocco V., Prati M.V., 2000. A comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel. *SAE paper* 2000-01-0691.
- [6] Hansen K.F., Jensen M.G., 1997. Chemical and biological characteristics of exhaust emissions from a DI diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester (RME). *SAE paper* 971689.
- [7] Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., Crebelli R., De Berardis B., Iamiceli A.L., Gambino M., Iannaccone S., 2004. Emission comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of the Total Environment* **327**, 147-162.
- [8] Haas M.J., Scott K.M., Alleman T.L. McCormick R.L., 2001. Engine Performance of biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: a High Quality Renewable fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels* **15**, 1207-1212.
- [9] Canakci M., Van Gerpen J.H., 2001. Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum diesel fuel, Yellow Grease biodiesel, and Soybean Oil biodiesel. *2001 ASAE Annual International Meeting* 016050.
- [10] Canakci M., 2005. Performance and emissions characteristics of biodiesel from soybean oil. *Proceedings of the I MECH E Part D Journal of Automobile Engineering* **D7**, 915-922.
- [11] Graboski M.S., McCormick R.L. Alleman T.L., Herring A.M., 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine. *NREL/SR-510-31461*.
- [12] Graboski M.S., Ross J.D., McCormick R.L., 1996. Transient Emissions from No. 2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. *SAE paper* 961166.
- [13] Hamasaki K., Kinoshita E., Tajima H., Takasaki K., Morita D., 2001. Combustion Characteristics of Diesel Engines with Waste Vegetable Oil Methyl Ester. *The fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001)*.
- [14] Monyem A., Van Gerpen J.H., 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* **20**, 317-325.
- [15] Monyem A., Van Gerpen J.H., Canakci M., 2001. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines. *Transactions of the ASAE* **44(1)**, 35-42.
- [16] Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*.

- [17]Lapuerta M., Agudelo J.R., 2004. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo II–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [18]AVL, 2001. Correlation between the Filter Smoke Number (FSN) and Opacity. Graz, Austria.
- [19]Lapuerta M., Martos F.J., Cárdenas M.D., 2005. Determination of light extinction efficiency of diesel soot from smoke opacity measurements. *Measurement Science and Technology* **16**, 2048-2055.
- [20]Christian V.R., Knopf F., Jaschek A., Schindler W., 1993. Eine neue Meßmethodik der Bosch-Zahl mit erhöhter Empfindlichkeit. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* **54**, 16-22.
- [21]Hansen K.F., Jensen M.G., 1997. Chemical and biological characteristics of exhaust emissions from a DI diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester (RME). *SAE paper* 971689.
- [22]Schumacher L.G., Marshall W., Krah J., Wetherell W.B., Grabowski M.S., 2006. Biodiesel Emissions Data from Series 60 DDC Engines. *Transactions of the ASAE* **44(6)**, 1465-1468.
- [23]Bagley S.T., Gratz L.D., Johnson J.H., McDonald J.F., 1998. Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine. *Environment Science and Technology* **32**, 1183-1191.
- [24]Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., 2002. Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. *SAE paper* 2002-01-1657.
- [25]Leung D.Y.C., Luo Y., Chan T.L., 2006. Optimization of Exhaust Emissions of a Diesel engine Fuelled with Biodiesel. *Energy & Fuels*, 10.1021/ef050383s.
- [26]Last R.J., Krüger M., Dürholz M., 1995. Emissions and Performance Characteristics of a 4-Stroke, Direct Injected Diesel Engine Fueled with Blends of Biodiesel and Low Sulfur Diesel Fuel. *SAE paper* 950054.
- [27]Graboski M.S., McCormick R.L., Alleman T.L., Herring A.M., 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine. *NREL/SR-510-31461*.
- [28]Graboski M.S., McCormick R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 125-164.
- [29]Schmidt K., Van Gerpen, J.H., 1996. The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions. *SAE paper* 961086.
- [30]Lapuerta M., Ballesteros R., Rodríguez-Fernández J., 2007. Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter. *Measurement Science and Technology* **18**, 650-658.
- [31]Ballesteros R., 2002. Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [32]Lapuerta M., Armas O., Gómez A., 2003. Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Science and Technology* **37**, 1-13.
- [33]Gómez M.A., 2006. Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*.
- [34]Maricq M.M., Chase R.E., Podsiadlik D.H., Vogt R., 1999. Vehicle Exhaust Particle Size Distributions: A Comparison of Tailpipe and Dilution Tunnel Measurements. *SAE paper* 1999-01-1461.

- [35] Munack A., Daufmann, Schröder O., Krah J., Bünger J., 2006. Comparison of Shell Middle Distillate, Premium Diesel Fuel and Fossil diesel Fuel with Rapeseed Oil Methyl Ester (Research Project Final Report). *Federal Agricultural Research Centre, Institute of Technology and Biosystems Engineering, Alemania*. Disponible on line en: www.ufop.de/downloads/Final_Report_SMDS.pdf
- [36] Desantes J.M., Bermúdez V., Pastor J.V., Fuentes E., 2004. Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions from heavy duty diesel engines by means of a scanning mobility particle sizer. *Measurement Science and Technology* **15**, 2083-2098.
- [37] Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Bünger J., 2003. Comparison of biodiesel with different diesel fuels regarding exhaust gas emissions and health effects. Disponible on line en: www.ufop.de/downloads/Biodiesel_comparison.pdf
- [38] Krah J. Munack A., Schröder O., Stein H., Bünger J., 2003. Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. *SAE paper* 2003-01-3199.
- [39] Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Herbst L., Kaufmann A., Bünger J., 2005. Fuel Design as Constructional Element with the Example of Biogenic and Fossil Diesel Fuels. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development* **VII**, manuscript EE 04 008.
- [40] Jung H., Kittelson D.B., Zachariah M.R., 2006. Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation. *Environmental Science & Technology* **40(16)**, 4949-4955.
- [41] Kittelson D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Science* **29(5/6)**, 575-588.
- [42] Cardone M., Prati M.V., Rocco V., Seggiani M., Senatore A., Vitolo S., 2002. Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions, *Environmental Science and Technology* **36(21)**, 4656-4662.
- [43] Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the U.S. Environmental Protection Agency), 2002. A comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. *EPA420-P-02-001*.
- [44] Tat M.E., 2003. Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. *PhD Thesis, Iowa State University*.
- [45] Tat, M.E., Van Gerpen J.H., 2003. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. *NREL/SR-510-31462*.
- [46] Knothe G., Bagby M.O., Ryan III T.W., 1998. Precombustion of Fatty Acids and Esters of biodiesel. A possible explanation for differing Cetane Numbers. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75(8)**, 1007-1013.
- [47] Murphy M.J., Taylor J.D., McCormick R.L., 2004. Compendium of Experimental Cetane Number Data. *NREL/SR-540-36805*.
- [48] Dorado M.P., Ballesteros E., Arnal J.M., Gómez J., López F.J., 2003. Exhaust emissions form a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel* **82**, 1311-1315.
- [49] Boehman A., Alam M., Song J., Acharya R., Szybist J., Zello V., Miller K., 2003. Fuel Formulation Effects on Diesel Fuel Injection, Combustion, Emissions and Emission Control. *Diesel Engine Emissions Reduction Conference*. Disponible on line en: <http://www.osti.gov/fcvt/deer2003/boehmanpresentation.pdf>
- [50] Charlet A., Higelin P., Andrzejewski J., 1993. Etude comparative des émissions d'un moteur diesel fonctionnant au gazole et différentes huiles végétales. *Entropie* **174/175**, 109-113.

- [51]Silva F.N., Prata A.S., Teixeira J.R., 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management* **44**, 2857-2878.
- [52]Ullman T.L., Spreen K.B., Mason R.L., 1994. Effects of Cetane Number, Cetane Improver, Aromatics, and Oxygenates on 1994 heavy-Duty diesel Engine Emissions. *SAE paper* 941020.
- [53]Scholl K.W., Sonrenson S.C., 1993. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. *SAE paper* 930934.
- [54]Choi C.Y., Bower G.R., Reitz R.D., 1997. Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D.I. diesel engines. *SAE paper* 970218.
- [55]Handbook of Biodiesel: Emissions reductions with biodiesel, 1999. Disponible on line en: <http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm>.
- [56]Muñoz M., Payri F., 1986. Motores de combustión interna alternativos. *Servicio de publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*.

8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.	282
8.1. CONCLUSIONES.	282
8.1.1. Conclusiones relativas a la revisión bibliográfica presentada.....	282
8.1.2. Conclusiones relativas a los resultados experimentales obtenidos.....	284
8.2. TRABAJOS FUTUROS.....	286

8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.

8.1. CONCLUSIONES.

8.1.1. Conclusiones relativas a la revisión bibliográfica presentada.

La revisión realizada ha permitido obtener varias conclusiones, que son expuestas a continuación, relativas a las propiedades del biodiesel como combustible y a su efecto sobre las emisiones y prestaciones de los motores. Debe tenerse en cuenta, no obstante, que en cada uno de los aspectos comentados a continuación existe, en mayor o menor medida, variabilidad en los resultados obtenidos por los investigadores, tendencias contrarias a las más generales y probablemente también cierta cantidad de trabajos que no cumplen los requisitos de calidad en la metodología empleada o en la instrumentación utilizada.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, éstas han sido las principales conclusiones de la revisión bibliográfica:

- En relación a las propiedades del biodiesel:
 - ✓ El biodiesel presenta mayor densidad (6%, aproximadamente) y menor poder calorífico por unidad de masa (14%, aproximadamente) que el diesel convencional. Ambas propiedades varían linealmente con el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible. Aunque varios trabajos estudian el efecto de la longitud de cadena y el nivel de insaturación sobre estas propiedades, es necesario utilizar ésteres puros para encontrar variación. Entre los biodiesel procedentes de diferentes aceites convencionales, las diferencias de poder calorífico y densidad son pequeñas y resulta difícil relacionarlas con su insaturación y/o longitud de cadena.
 - ✓ El biodiesel muestra mayor viscosidad que el diesel. Aunque una cuantificación de la diferencia entre ambos combustibles resulta difícil debido a que la procedencia del biodiesel influye notablemente en esta propiedad (menos viscoso cuanto más insaturado), se pueden tomar como rangos típicos 2.5-3 cSt, en el caso del diesel, y 4-5 cSt, en el caso del biodiesel (medida a 40 °C). El incremento de viscosidad al aumentar el porcentaje de biodiesel en el combustible es menos que lineal, e incluso se han detectado mínimos relativos en el caso de mezclas de bajo porcentaje de biodiesel.
 - ✓ El biodiesel es un combustible con mucha mayor capacidad lubricante que el diesel convencional. La evolución de esta propiedad en mezclas diesel-biodiesel no es lineal, siendo el aumento de lubricidad en mezclas de tan sólo 0.5-2% de biodiesel muy significativo (de hasta más del 100%, respecto del diesel convencional, según algunos autores). Al contrario que en el caso de la viscosidad, la lubricidad es mayor al aumentar el nivel de insaturación.
 - ✓ El biodiesel presenta una curva de destilación más plana (debido a la homogeneidad de su composición) y en un rango mayor de temperaturas (debido a su mayor peso molecular promedio) que el diesel convencional. Los autores no recogen diferencias significativas en función de la materia prima del biodiesel. En mezclas diesel-biodiesel, las curvas de destilación evolucionan linealmente.
 - ✓ El número de cetano del biodiesel es ligeramente mayor que el del combustible diesel convencional. Aunque los valores exactos dependen, como en el caso de la viscosidad, de la materia prima empleada, las cifras de 51 (en el caso del diesel) y 55 (en el del biodiesel) pueden ser consideradas como valores medios. El número de cetano es mayor en los biodiesel saturados. Es difícil asegurar si la

tendencia de esta propiedad es lineal o no con el porcentaje de mezcla, debido a las pequeñas diferencias entre diesel y biodiesel y a las incertidumbres asociadas al ensayo del número de cetano.

- ✓ Las propiedades de flujo en frío del biodiesel son peores que las del diesel. El punto de obstrucción de filtros en frío del diesel es habitualmente menor de -10°C (y en caso contrario se aditiva, en invierno, para conseguirlo), mientras que el correspondiente al biodiesel procedente de aceites insaturados está alrededor de 0°C , dependiendo su valor exacto de la materia prima del mismo. Aunque está ampliamente aceptado que el biodiesel insaturado presenta mejores propiedades de flujo en frío, los datos recogidos por los autores muestran que es el contenido en ésteres saturados (y no el índice de yodo) el parámetro que mejor correlaciona con las propiedades de flujo en frío. Tanto tendencias lineales como no lineales con el porcentaje de biodiesel en el combustible se han recogido en bibliografía.
- ✓ La estabilidad a la oxidación del biodiesel es peor que la del diesel convencional, debido a la presencia de dobles enlaces, que en presencia de oxígeno pueden desencadenar el proceso de oxidación (formación de peróxidos, ácidos, etc.). Aunque existe una tendencia generalizada a relacionar esta tendencia con el índice de yodo, los trabajos consultados recogen otros parámetros (*BAPE*, por ejemplo) más adecuados y critican la utilización del índice de yodo como variable a limitar en las normas. En la norma EN-14214, la estabilidad a la oxidación se cuantifica mediante el ensayo Rancimat, que establece un límite mínimo de 6 horas. Existen trabajos que proponen valores diferentes, tanto más como menos restrictivos.
- ✓ En general, los resultados experimentales de la mayoría de autores muestran que el biodiesel, siempre que cumpla los requisitos de calidad impuestos en la norma, no afecta negativamente a la durabilidad del motor. Sólo la utilización de biodiesel que no cumpla las especificaciones de las normas de calidad, principalmente contenido en glicerina, en mono, di y triglicéridos y en metales, puede provocar formación de depósitos y obstrucción de filtros, según los autores.
- En relación a las prestaciones y emisiones con biodiesel:
 - ✓ En carga parcial, la potencia alcanzada con diesel y biodiesel es la misma con sólo aumentar el consumo de combustible en el caso del biodiesel lo suficiente para compensar su menor poder calorífico. En plena carga, la mayoría de autores (96%, aproximadamente) observa una ligera pérdida de potencia con biodiesel, aunque algo menor que la que cabría esperar según su poder calorífico.
 - ✓ El consumo específico de combustible al usar biodiesel es mayor que el del diesel (98%, aproximadamente, de los autores consultados), en aproximadamente la misma proporción en la que su poder calorífico es menor que el del diesel (14% en unidades másicas, 9% en unidades volumétricas). El consumo específico de combustible aumenta linealmente con el contenido en biodiesel, y no existen diferencias significativas según el grado de insaturación.
 - ✓ La mayoría de autores (80%, aproximadamente) encuentra que el rendimiento efectivo del motor no varía con el uso de diesel, biodiesel (saturado o insaturado) o sus mezclas. Por tanto, puede concluirse que el motor es igualmente capaz de funcionar con diesel y biodiesel, y su mayor consumo de combustible en el caso del biodiesel se debe sólo a su menor poder calorífico.
 - ✓ La mayor parte de los autores (aproximadamente el 85%) encuentra un ligero incremento de óxidos de nitrógeno al emplear biodiesel en el motor. La razón

más comentada en bibliografía para justificar este incremento es el adelanto de la inyección en el caso del biodiesel. Algunos autores concluyen que es posible retrasar el inicio de la inyección con biodiesel para neutralizar este incremento, sin perjudicar con ello sustancialmente a la emisión de partículas. En general, puede considerarse que el incremento de NO_x es lineal en mezclas diesel-biodiesel, y que la emisión de este contaminante es mayor con biodiesel insaturado.

- ✓ En general (95% de los autores consultados), el material particulado disminuye considerablemente al emplear biodiesel, debido principalmente a la notable disminución de la fracción insoluble (principalmente hollín). Varias razones han sido expuestas en el trabajo, siendo las dos más manejadas el contenido en oxígeno del biodiesel y la ausencia de compuestos aromáticos. En condiciones de motor en frío, el biodiesel pierde cierta ventaja, e incluso algunos autores encuentran incrementos en la emisión de partículas. Se han recogido tanto tendencias lineales como no lineales (bajos porcentajes de biodiesel más efectivos en términos relativos) en mezclas diesel-biodiesel. El grado de insaturación no resulta, en general, significativo.
- ✓ Existe poca bibliografía que estudie el efecto del biodiesel en la distribución de tamaños de partículas, y la medida de éstas está afectada en gran medida por el proceso de dilución. En general, los autores encuentran mayor número de las partículas más pequeñas y menor número de las partículas, relativamente, más grandes.
- ✓ Otros contaminantes regulados, como los hidrocarburos totales y el monóxido de carbono, también disminuyen significativamente con el uso del biodiesel (90-95% de los autores), aunque los porcentajes de reducción dependen de las condiciones de ensayo, entre otras variables. Los autores señalan mayoritariamente que esta disminución se debe a la mejora de la combustión, debido al contenido en oxígeno del combustible. No es posible afirmar si la disminución de estos contaminantes es lineal con el contenido en biodiesel del combustible, pues existen tendencias muy variadas según los autores. En el caso de la emisión de hidrocarburos totales, parece que ésta es mayor al aumentar la insaturación del biodiesel ensayado.
- ✓ Los autores afirman casi unánimemente que la emisión de compuestos aromáticos y poliaromáticos, así como el carácter tóxico y mutagénico de los gases de escape, es menor con biodiesel. Aunque por el contenido en oxígeno del biodiesel cabría esperar aumentos de aldehídos y cetonas, la mayoría de los autores no encuentran, en general, diferencias significativas. Es necesaria mayor cantidad de trabajos para establecer claramente cuál es el efecto del biodiesel sobre estos compuestos oxigenados.

8.1.2. Conclusiones relativas a los resultados experimentales obtenidos.

Recordando que los ensayos se realizaron con el requerimiento metodológico consistente en la obtención de las mismas condiciones de par y régimen, éstas han sido las principales conclusiones obtenidas, en cuanto a propiedades, prestaciones y emisiones con biodiesel, tras la realización de la presente tesis doctoral:

- Las medidas de densidad, poder calorífico, curva de destilación y viscosidad, y los cálculos de índices relacionados con la composición de los combustibles (fórmula promedio, dosado estequiométrico, índice de yodo, *BAPE*, etc.), mostraron los mismos valores y tendencias encontrados en bibliografía, ya comentados en el apartado 8.1.1.

- El consumo específico de combustible fue mayor al incrementar el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible, en la misma proporción en la que su poder calorífico es menor que el del diesel de referencia. El uso previo del aceite y el nivel de insaturación no resultaron significativos. En términos relativos, el incremento de consumo específico de combustible al emplear biodiesel fue ligeramente superior al esperado según la diferencia de poderes caloríficos en el modo de menor carga.
- El rendimiento efectivo de todos los biodiesel ensayados, puros y en mezclas, fue el mismo que el obtenido con diesel de referencia. No hubo, pues, influencia del porcentaje de biodiesel, ni de su origen, ni de su grado de insaturación. En términos relativos, y coherentemente con el resultado de consumo específico de combustible, el rendimiento efectivo con biodiesel fue ligeramente menor que con diesel en el modo de menor carga.
- El dosado relativo no dependió del porcentaje de biodiesel ensayado, ni de su procedencia o grado de insaturación, obteniéndose los mismos valores con independencia del combustible. Este hecho, unido a los requisitos metodológicos impuestos sobre la igualdad de par y régimen e igualdad de tasa de EGR, permitió comparar las emisiones de diesel y biodiesel en las mismas condiciones y, por tanto, analizar de forma independiente el efecto del biodiesel.
- La opacidad del gas de escape en los modos estacionarios se redujo, de forma lineal, al aumentar el porcentaje de biodiesel en el combustible, siendo dicha reducción del 69%, aproximadamente, con biodiesel puro. El uso previo del aceite no resultó significativo, pero sí el nivel de insaturación (mayor reducción de opacidad cuanto más insaturado). La reducción de opacidad con biodiesel fue mayor en el modo de mayor carga. Durante las secuencias transitorias, la reducción de opacidad fue aún mayor al emplear biodiesel, lo que le confiere una importante ventaja en unas condiciones, las transitorias, tan habituales durante un ciclo de conducción normal. A diferencia de los modos estacionarios, la reducción de opacidad durante los transitorios al emplear biodiesel no fue lineal, siendo menores porcentajes de biodiesel, en términos relativos, más efectivos.
- La emisión de partículas en los modos estacionarios fue menor al aumentar el porcentaje de biodiesel. Esta reducción fue lineal (con la excepción de uno de los modos ensayados) con el porcentaje de biodiesel en el combustible, alcanzando el 60%, aproximadamente, con biodiesel puro, cifra que es ligeramente menor que la correspondiente a opacidad. La reducción de material particulado al emplear biodiesel fue mayor en el modo de mayor carga. La fracción orgánica volátil de las partículas fue mayor con biodiesel (como consecuencia de su menor emisión de hollín), aunque más ensayos son necesarios para poder obtener una conclusión con mayor seguridad, tal y como se comenta en el apartado 8.2.
- Las distribuciones de tamaños de partículas con biodiesel mostraron que:
 - ✓ La concentración total de número de partículas fue independiente del combustible (si diesel o biodiesel).
 - ✓ El diámetro medio de las partículas (considerando toda la distribución o considerando sólo las partículas menores de 100 nm) fue menor al aumentar el contenido en biodiesel, indicando un ligero desplazamiento de las distribuciones hacia diámetros menores. Esta reducción fue más acentuada cuando se consideró toda la distribución en vez de sólo las partículas menores de 100 nm, lo cual indica que la reducción del diámetro medio con biodiesel se debió más a la reducción del número de partículas mayores que al aumento del número de partículas más pequeñas.

- ✓ Las distribuciones de partículas, convertidas a volumen y masa, mostraron un descenso de la masa de partículas con biodiesel (coherente con lo expuesto en el punto anterior), debido a la notable disminución de las partículas más grandes con biodiesel.
- En los modos estacionarios, la emisión de óxidos de nitrógeno fue ligeramente mayor con biodiesel (un 9%, aproximadamente), e igual en todos los modos. El uso previo del aceite no resultó significativo, pero sí lo fue su nivel de insaturación, mostrando mayores emisiones de NO_x cuanto más insaturado es el biodiesel. Este incremento de NO_x al usar biodiesel se debió al adelanto de la combustión, originado posiblemente por un adelanto en la inyección. Otras propiedades del biodiesel (temperatura adiabática de llama, etc.) también afectaron a esta emisión, pero en sentido contrario (disminuciones de NO_x). Menos claros son los resultados obtenidos en las secuencias transitorias, donde hubo mayor variabilidad, aunque en promedio se obtuvo un aumento del 7.5%, aproximadamente, con biodiesel.
- La emisión de monóxido de carbono fue nula en la mayoría de las condiciones de ensayo, por lo que no fue posible estudiar el efecto de los biodiesel.
- La emisión de hidrocarburos totales fue menor con biodiesel, puro o en mezclas, que con diesel convencional. En este caso, la insaturación no mostró efecto alguno en la emisión de hidrocarburos, pero sí lo hizo el uso previo del aceite, ya que se observaron menores emisiones cuando su uso previo fue menos intenso.

8.2. TRABAJOS FUTUROS.

Se proponen a continuación algunos trabajos que pueden desarrollarse en el futuro, algunos de los cuales ya se han empezado a abordar en el GCM, con el fin de completar el conocimiento del efecto del biodiesel sobre los motores Diesel de automoción:

- En primer lugar, resulta importante completar la determinación de la fracción volátil de las partículas con el método de termogravimetría, pues sólo dos combustibles (diesel de referencia y uno de los biodiesel al 30%) han sido presentados en esta tesis. Este trabajo, aunque en un motor diferente, ya ha sido realizado (y continuará siéndolo en el futuro) en el marco de un proyecto de investigación y una tesis doctoral en curso, cuyos resultados confirman, de momento, las tendencias apuntadas en la presente tesis, que muestran aumentos de la VOF con el porcentaje en biodiesel.
- Por otra parte, también se considera necesario evaluar el efecto del biodiesel en motores que incorporen las tecnologías más modernas, como pueden ser los sistemas de inyección *common rail* o las trampas de partículas. Aunque seguramente las tendencias cualitativas serán muy similares a las aquí presentadas, en cuanto a reducciones o aumentos con biodiesel, los valores cuantitativos sí pueden diferir, en mayor o menor medida, de los aquí obtenidos. El GCM realiza en la actualidad ensayos en un motor de las mismas características que el utilizado en esta tesis, pero con inyección *common rail*.
- También es conveniente la evaluación, en un primer momento, de biodiesel procedentes de materias primas no convencionales, como pueden ser las grasas animales o aceites vegetales con menor competencia del sector de alimentación, mayor producción por hectárea y mayores posibilidades de adaptación a las condiciones climáticas de cada región. También se pretende ensayar, a corto plazo, biodiesel de origen etílico, y a medio plazo, otros biocombustibles con mayor potencial productivo, llamados de segunda generación, como los BTL procedentes,

por ejemplo, de procesos Fischer-Tropsch. Esta línea de investigación se halla en curso en la actualidad en el GCM.

- Además de la masa y el tamaño de las partículas, resultados presentados a lo largo de esta tesis, también su morfología es significativa para cuantificar su impacto sobre la salud humana y el medio ambiente. Una técnica basada en muestreo termoforético y microscopía electrónica de transmisión (TEM), desarrollada por el GCM anteriormente, está siendo ya utilizada para comparar la morfología (número de partículas primarias, área proyectada, radio de giro, dimensión fractal) de partículas con combustible diesel y biodiesel.
- Puesto que los transitorios que realmente ocurren en los vehículos son una variación simultánea del régimen y el par del motor, y el comportamiento de éstos puede ser diferente a las secuencias transitorias ensayadas en esta tesis (donde sólo se ha modificado el régimen o el par), es interesante la realización de transitorios conjuntos de par y régimen, como los que caracterizan al ciclo de homologación europeo de vehículos ligeros, y estudiar el efecto del combustible en ellos. Actualmente el software que permite la realización de estos transitorios con el freno dinamométrico disponible ya ha sido adquirido por el GCM, y su uso está previsto para próximas fechas.
- Aunque la metodología de ensayo (igualdad de régimen, par y tasa de EGR) se ha diseñado para aislar el efecto del combustible, es difícil asegurar que todos los parámetros de funcionamiento del motor que pueden afectar a las emisiones y prestaciones se hayan mantenido constantes. La presión de inyección es, por ejemplo, uno de ellos, y actualmente es imposible saber si el uso del biodiesel modificó este parámetro durante los ensayos. La utilización de un software de acceso a la ECU para visualizar y, en un futuro, controlar estos parámetros, el cual ya está siendo instalado y poniéndose a punto con la colaboración de la empresa suministradora del motor, permitirá resolver estos problemas. Por otra parte, y en esta misma línea, también se está llevando a cabo la puesta a punto de un motor monocilíndrico que permitirá estudiar el efecto del combustible modificando independiente de una amplia variedad de condiciones de funcionamiento en el motor.
- Por último, más importante que la concentración de hidrocarburos totales es la especiación de los mismos, pues no todos los hidrocarburos tienen la misma peligrosidad. Diferentes técnicas de especiación de hidrocarburos basadas en cromatografía de gases y espectrometría de masas están siendo puestas a punto con ayuda de una tesis doctoral en curso.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Aakko P., Nylund N.O., Westerholm M., Marjamäki M., Moisio M., Hillamo R., Mäkelä T., 2002. Emissions from Heavy-Duty Engine with and without Aftertreatment Using Selected Biofuels. *FISITA 2002 World Automotive Congress Proceedings*, F02E195. Cap3 [148]
2. Abbass M.K., Shen Y., Abdelhaleem S.M., Andrews G.E., William P.T., 1991. Comparison of methods for the determination of the sof of diesel particulates and development of a rapid TGA method for the estimation of the unburnt fuel and lubricating oil fractions. *Institute of Mechanical Engineers Paper C-464-045*, 109-114. Cap4 [15]
3. Abbass M.K., Williams P.T., Andrews G.E., Bartle K.D., 1987. The aging of lubricating oil, the influence of unburnt fuel and particulate SOF contamination. *SAE paper 872085*. Cap3 [112]
4. Abd-Alla G.H., Soliman H.A., Badr O.A., Abd-Rabbo M.F., 2001. Effects of diluent admissions and intake air temperature in exhaust gas recirculation on the emissions of an indirect injection dual fuel engine. *Energy Conversion and Management* **42**, 1033-1045. Cap3 [162]
5. Agarwal A.K., 2006. Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* doi:10.1016/j.pecs.2006.08.003. Cap1 [8]
6. Agarwal A.K., Bijwe J., Das L.M., 2003. Wear Assessment in a Biodiesel Fueled Compression Ignition Engine. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **125**, 820-826. Cap2 [174]
7. Agarwal A.K., Das L.M., 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *Transactions of the ASME, Journal of Eng. For Gas Turbine and Power* **123**, 440-447. Cap2 [93]
Cap3 [38]
8. Agarwal D., Sinha S., Agarwal A. K., 2006. Experimental investigation of control of NO_x emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. *Renewable Energy* **31**, 2356-2369. Cap3 [99]
9. Agudelo A.F., 2004. Diagnóstico termodinámico de un motor Diesel de inyección directa funcionando con ésteres metílicos de aceites vegetales. *Proyecto Fin de Carrera, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap1 [23]
10. Alam M., Song J., Acharya R., Boehman A., Miller K., 2004. Combustion and Emissions Performance of Low Sulfur, Ultra Low Sulfur and Biodiesel blends in a DI diesel Engine. *SAE paper 2004-01-3024*. Cap2 [28]
Cap3 [32]

11. Alfuso S., Auriemma M., Police G., Prati M.V., 1993. The effect of methyl ester of rapeseed oil on combustion and emissions of DI engines. *SAE paper* 932801. Cap3 [121]
12. Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., 1999. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel* **78**, 1319-1326. Cap2 [31]
13. Altiparmak D., Deskin A., Koca A., Gürü M., 2007. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. *Bioresource Technology* **98**, 241-246. Cap3 [18]
Cap5 [19]
14. Álvarez C., 2007. El lado oscuro de los biocarburantes. *Energías Renovables (abril 2007)*, 74-78. Cap1 [12]
15. Ames B.N., McCann J., Yamasaki E., 1975. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Res.* **31**, 347-363. Cap3 [174]
16. AMSOIL Diesel Fuel Aditives. Disponible on line en: www.syntheticwarehouse.com/diesel_fuel_injector_additive.htm Cap3 [166]
17. Anastopoulos G., Lois E., Karonis D., Kalligeros S., Zannikos F., 2005. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy* **30**, 415-426. Cap2 [57]
18. Armas O., Hernández J.J., Cárdenas M.D., 2006. Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation. *Fuel* **85**, 2427-2438. Cap3 [128]
Cap5 [15]
Cap7 [2]
19. Armas O., Rodríguez J., Cárdenas M.D., Agudelo A.F., 2004. Efecto del biodiesel procedente de aceites vegetales usados sobre las emisiones y prestaciones de un motor diesel. *Anales del XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica 2004, León (Spain)*. Cap3 [3]
20. Armas O.; Rodríguez J., Payri F., Martín J., Agudelo J.R., 2005. Effect of the trapped mass and its composition on the heat transfer in the compression cycle of a reciprocating engine. *Applied Thermal Engineering* **25**, 2842-2853. Cap4 [12]
21. Asociación de Productores de Energías Renovables (APPA), PriceWaterHouseCoopers, 2005. Una estrategia de Biocarburantes para España (2005-2010). Disponible on line en: http://www.appa.es/descargas/Estrategia_Biocarbur_APPA.pdf Cap1 [2]
22. Asociación de Productores de Energías Renovables, 2007. Comunicado de Prensa. Disponible on line en: www.appa.es/descargas/APPA_Produccion_de_Biocarburantes_en_2006_Mar07.pdf Cap1 [11]

23. Asociación Nacional de Fabricantes de Automóviles y Camiones (ANFAC). <http://www.anfac.com/global.htm> Cap1 [1]
24. Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the U.S. Environmental Protection Agency), 2002. A comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. *EPA420-P-02-001*. Cap2 [85]
Cap3 [28]
Cap7 [43]
25. Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the U.S. Environmental Protection Agency), 2003. The effect of Cetane Number Increase Due to Additives on NOx Emissions from Heavy-Duty Highway Engines. *EPA-420-R-03-002*. Cap3 [90]
26. AVL, 1997. Operating manual AVL 733S Dynamic Fuel Meter. Cap4 [6]
27. AVL, 1998. Operating manual AVL 364 angle encoder. *AVL LIST GMBH, Graz* Cap4 [8]
28. AVL, 2001. Correlation between th Filter Smoke Number (FSN) and Opacity. *Graz, Austria*. Cap7 [18]
29. AVL, 2001. Smoke Measurement: AVL 415 Instruction Manual. *AVL LIST GMBH*. Cap4 [20]
30. AVL, 2003. Operating manual AVL 439 opacimeter. *AVL LIST GMBH, Graz* Cap4 [23]
31. Bagley S.T., Gratz L.D., Johnson J.H., McDonald J.F., 1998. Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine. *Environment Science and Technology* **32**, 1183-1191. Cap3 [126]
Cap7 [23]
32. Ballesteros R., 2002. Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap1 [17]
Cap2 [65]
Cap3 [63]
Cap4 [14]
Cap7 [31]
33. Ballesteros R., Hernández J.J., Lyons L.L., Tapia A., 2006. Speciation of Diesel Exhaust Hydrocarbons Emissions Using Biofuels on an Automotive Engine. *Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines, Thiesel 2006*. Cap3 [172]
Cap5 [18]
34. Ban-Weiss G.A., Chen J.Y., Buchholz B.A., Dibble R.W., 2007. A numerical investigation into the anomalous slight NOx increase when burning biodiesel; a new (old) theory. *Fuel Processing Technology* **88**, 659-667. Cap3 [92]

35. Bermúdez V.R., Martínez S., 2003. Efectos de la composición del gas-oil sobre las emisiones contaminantes. *Ingenierías* **VI(21)**, 18-24. Cap3 [108]
36. Bijwe J., Sharma A., Agarwal A.K., 2004. Assessment of Lubricity of biodiesel blends in Reciprocating Wear Mode. *SAE paper* 2004-01-3068. Cap2 [58]
37. Bioproducts Alberta, 2006. Biodiesel Impacts EU Oilseed Markets. Disponible on line en: www.bioproductsalberta.com/news/august/aug06_2.php Cap2 [158]
38. Boehman A., Alam M., Song J., Acharya R., Szybist J., Zello V., Miller K., 2003. Fuel Formulation Effects on Diesel Fuel Injection, Combustion, Emissions and Emission Control. *Diesel Engine Emissions Reduction Conference*. Disponible on line en: <http://www.osti.gov/fcvt/deer2003/boehmanpresentation.pdf> Cap3 [82]
Cap7 [49]
39. Boehman A.L., Song J., Alam M., 2005. Impact of biodiesel Blending on Diesel Soot and the Regeneration of Particulate Filters. *Energy & Fuels* **19**, 1857-1864. Cap2 [74]
Cap3 [56]
40. Bondioli P., Gasparoli A., Della Bella L., Tagliabue S., 2002. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104**, 777-784. Cap2 [161]
41. Bondioli P., Gasparoli A., Della Bella L., Taliabue S., Toso G., 2003. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **105**, 735-741. Cap2 [140]
42. Bünger J., Krah J., Baum K., Schröder O., Müller M., Westphal G., Ruhnau P., Schulz T.G., Hallier E., 2000. Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Arch Toxicol* **74**, 490-498. Cap3 [152]
43. Bünger J., Krah J., Weigel A., Schröder O., Brüning T., Müller M., Hallier E., Westphal G., 2006. Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions. *Genotoxicity and Carcinogenicity* **80**, 540-546. Cap3 [176]
44. Bünger J., Müller M., Krah J., Baum K., Weigel A., Hallier E., Schullz T. G., 2005. Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* **15(5)**, 391-397. Cap3 [177]
45. Camden Council (Australia), 2005. Camdem Council Biodiesel Truck Trial, Final Report. Disponible on line en: www.camden.nsw.gov.au/files/camden_council_biodiesel_final_report_march2005a.pdf Cap3 [15]

46. Canakci M., 2005. Performance and emissions characteristics of biodiesel from soybean oil. *Proceedings of the I MECH E Part D Journal of Automobile Engineering* **D7**, 915-922. Cap3 [34]
Cap7 [10]
47. Canakci M., 2007. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. *Bioresource Technology* **98**, 1167-1175. Cap3 [43]
48. Canakci M., Monyem A., Van Gerpen J., 1999. Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel. *Transactions of the ASAE* **42**, 1565-1572. Cap2 [148]
49. Canakci M., Van Gerpen J.H., 2001. Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel and Soybean Oil Biodiesel. *Proceedings of the ASAE International Meeting. ASAE Paper* 01-6050. Cap2 [47]
Cap3 [33]
Cap7 [9]
50. Canoira L., Alcántara R., Torcal S., Tsiouvaras N., Lois E., Korres D.M., 2007. Nitration of biodiesel of waste oil: Nitrated biodiesel as a cetane number enhancer. *Fuel* **86**, 965-971. Cap2 [102]
51. Cárdenas M.D., 2003. Instalación en banco, puesta a punto y ensayos previos de un motor policilíndrico de inyección directa. *Proyecto Fin de Carrera nº 03-10-115651, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap4 [2]
52. Cardone M., Prati M.V., Rocco V., Seggiani M., Senatore A., Vitolo S., 2002. Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions, *Environmental Science and Technology* **36(21)**, 4656-4662. Cap3 [59]
Cap7 [42]
53. Carpintero O., 2007. Biocombustibles y uso energético de la biomasa: un análisis crítico. Disponible on line en: Cap1 [15]
<http://www.rebelion.org/noticia.php?id=50111>
54. Carraretto C., Macor A., Mirandola A., Stoppato A., Tonon S., 2004. Biodiesel as alternative fuel: Experimental anlysis and energetic evaluations. *Energy* **29**, 2195-2211. Cap3 [22]
55. Cert A., Alba J., León-Camacho M., Moreda W., Pérez-Camino M.C., 1996. Effects of Talc Addition and operating Mode on the Quality and Oxidative Stability of Virgin Olive Oils Obtained by Centrifugation. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3930-3934. Cap2 [159]
56. Çetinkaya M., Ulusay Y., Tekin Y., Karaosmanoglu F., 2005. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. *Energy Conversion and Management* **46**, 1279-1291. Cap2 [173]
Cap3 [9]

57. Chang D.Y., Van Gerpen J.H., 1997. Fuel properties and Engine Performance for Biodiesel Prepared from Modified Feedstocks. *SAE paper* 971684. Cap2 [106]
Cap3 [88]
58. Chang D.Y., Van Gerpen J.H., 1998. Determination of Particulate and Unburned hydrocarbon Emissions from Diesel Engines Fueled with Biodiesel. *SAE paper* 982527. Cap3 [163]
59. Chapman E., Boehman A.L., 2006. Emissions characteristics of a light duty diesel engine fuelled with a hydrogenated biodiesel fuel. *The 231st National Meeting of the American Chemical Society*. Cap3 [104]
60. Chapman E., Hile M., Pague M., Song J., Boehman A., 2004. Eliminating the NO_x Emissions Increase Associated with Biodiesel. *95th AOCS annual meeting and expo2004*. Cap2 [114]
Cap3 [103]
61. Charlet A., Higelin P., Andrzejewski J., 1993. Etude comparative des émissions d'un moteur diesel fonctionnant au gazole et différentes huiles végétales. *Entropie* **174/175**, 109-113. Cap3 [159]
Cap7 [50]
62. Chen Y.C., Wu C.H., 2002. Emissions of submicron particles from a direct injection diesel engine by using biodiesel. *J. Environ. Sci. Health* **A37(5)**, 829-843. Cap3 [154]
63. Cheng A.S., Upatnieks A., Mueller C.J., 2006. Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine. *International Journal of Engine Research* **7**, 297-318. Cap3 [91]
64. Chevron. Diesel fuel specifications and testing: current ASTM D 975 Issues. Disponible on line en: www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/diesel/L2_5_3_fs.htm Cap2 [54]
65. Chico J., 2005. Simulación del comportamiento de un sistema de inyección con bomba rotativa. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200096, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap2 [10]
Cap3 [54]
66. Chiu C.W., Schumacher L.G., Suppes G.J., 2004. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Bioenergy* **27**, 485-491. Cap2 [112]
67. Choi C.Y., Bower G.R., Reitz R.D., 1997. Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D.I. diesel engines. *SAE paper* 970218. Cap2 [39]
Cap3 [52]
Cap6 [15]
Cap7 [54]
68. Choi C.Y., Reitz R.D., 1999. A Numerical Analysis of the Emissions Characteristics of Biodiesel Blended Fuels. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **121**, 31-37. Cap3 [69]

69. Christian V.R., Knopf F., Jaschek A., Schindler W., 1993. Eine neue Meßmethodik der Bosch-Zahl mit erhöhter Empfindlichkeit. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* **54**, 16-22. Cap4 [21]
Cap7 [20]
70. Clariant S.A. On line en: www.clariant.com Cap2 [119]
71. Clements D.L., 1996. Blending rules for formulating biodiesel fuel. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources- Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference*, Nashville, TN, 44-53. Cap2 [12]
72. Commission of the European Communities, 2007. Communication from the Commission to the European Council and the European Parliament: an Energy Policy for Europe. Cap1 [10]
73. Commission of the European Communities, 2007. Comunicación de la Comisión Europea por la que se revisa la estrategia comunitaria para reducir las emisiones de CO₂ en los automóviles (COM(2007) 19). Cap1 [5]
74. Corporación de Reservas Estratégicas y Productos Petrolíferos del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo (CORES), 2006. www.cores.es Cap1 [3]
75. Cowan J.C., 1954. Polimerization, Copolymerization and Isomerization. *J Am Oil Chem Soc* **31**, 529-535. Cap2 [143]
76. Crebelli R., Conti L., Crochi B., Carere A., Bertoli C., Del Giacomo N., 1995. The effect of fuel composition on the mutagenicity of diesel engine exhaust. *Mutation Research* **346(3)**, 167-172. Cap3 [175]
77. Cummins Inc., Box 3005, Columbus, IN 47202-3005 USA. What is Cummins' position on the use of Biodiesel fuel in Cummins engines?. Disponible on line en: www.biodiesel.org/pdf_files/OEM%20Statements/2004_OEM_cummins.pdf Cap2 [127]
78. Cuthbertson R.D., Shore P.R., Sundstrom L. Heden P.O., 1987. Direct analysis of Diesel particulate-bound hydrocarbons by gas chromatography with solid sample injection. *SAE paper* 870554. Cap3 [113]
79. Cvengros J., Paligova J., Cvengrosova Z., 2006. Properties of alkyl esters base on castor oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technology* **108**, 629-635. Cap2 [15]
80. De Filippis P., Giavarini C., Scarsella M., Sorrentino M., 1995. Transesterification processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content. *J Am Oil Chem Soc* **71**, 1399-1404. Cap2 [33]

81. Desantes J.M., Bermúdez V., Pastor J.V., Fuentes E., 2004. Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions from heavy duty diesel engines by means of a scanning mobility particle sizer. *Measurement Science and Technology* **15**, 2083-2098. Cap3 [147]
Cap7 [36]
82. Diario Oficial de las Comunidades Europeas 2001/C 240 E/1. Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE del Consejo, sobre medidas que deben tomarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de vehículos de motor. Cap5 [1]
83. Dorado M.P., Ballesteros E., Arnal J.M., Gómez J., López F.J., 2003. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel* **82**, 1311-1315. Cap3 [37]
Cap7 [48]
84. Duffield J., Shapouri H., Graboski M., McCormick R., Wilson R., 1998. U.S. Biodiesel Development: New Markets for Conventional and Genetically Modified Agricultural Fats and Oils. *Agricultural Economic Report* **770**. Disponible on line en: www.ers.usda.gov/publications/aer770/aer770.pdf Cap2 [38]
Cap6 [20]
85. Dunn R.O., 1999. Thermal Analysis of Alternative diesel fuels from Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **76(1)**, 109-115. Cap2 [110]
86. Dunn R.O., 2004. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology* **86(10)**, 1071-1085. Cap2 [136]
87. Dunn R.O., Bagby M.O., 1995. Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **72(8)**, 895-904. Cap2 [83]
Cap5 [11]
88. Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O., 1996. Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel fuels : Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **73(12)**, 1717-1729. Cap2 [111]
89. Durán A., Monteagudo J.M., Armas O., Hernández J.J., 2006. Scrubbing effect on diesel particulate matter from transesterified waste oils blends. *Fuel* **85**, 923-928. Cap3 [136]
90. Durbin T.D., Collins, J.R., Norbeck J.M., Smith M.R., 2000. Effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* **34(3)**, 349-355. Cap3 [62]
91. Durbin T.D., Norbeck J.M., 2002. Effects of Biodiesel Blends and Arco EC-Diesel on Emissions from Light Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environ. Sci. and Technology* **36**, 1686-1691. Cap3 [77]

92. Dycometal S.L, 1992. Manual de instrucciones de las cámaras climáticas tipo minitest, serie CCM. www.dycometal.com Cap4 [19]
93. Ejim C.E., Fleck B.A., Amirfazli A., 2007. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: surface tension and viscosity effects. *Fuel* doi:10.1016/j.fuel.2006.11.006. Cap2 [8]
94. Engine Manufacturers Association. North America Ultra Low Sulfur Diesel Fuel Properties. Disponible on line en: www.enginemanufacturers.org/admin/library/upload/192.pdf Cap2 [146]
95. Environmental Protection Agency, 2002. Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. Disponible on line en: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=29060> Cap3 [142]
96. Étude réalisée par la société ECOBILAN pour le compte de l'ONIDOL, 1993-1995. Evaluation comparée des filières gazole et diester. Cap3 [87]
97. EUCAR, JRC, CONCAWE, 2007. Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. Disponible on line en: http://ies.jrc.ec.europa.eu/media/scripts/getfile.php?file=fileadmin/H04/Well_to_Wheels/slides/WTW_010307.pdf Cap1 [6]
98. European Commission, 2003. Stability of Biodiesel —Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the BIOSTAB project results. *BLT Wieselburg, Austria*. Cap2 [126]
99. Fernando S., Hall C., Jha S., 2006. NO_x Reduction from Biodiesel Fuels. *Energy and Fuels* **20**(1), 376-382. Cap3 [84]
100. Ferrari R.A., Oliveira V.d.S., Scabio A., 2005. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)* **62**(3), 291-295. Disponible on line en: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162005000300014&lng=en&nrm=iso Cap2 [138]
101. FEV Engine Technology, 1994. Emissions and Performance Characteristics of the Navistar T444E DI engine fuelled with blends of biodiesel and low sulphur diesel. *Final Report to National Biodiesel Board*. Cap3 [65]
102. Fraer R., Dinh H., Proc K., McCormick R.L., Chandler K., Buchholz B., 2005. Operating Experience and Teardown Analysis for Engines Operated on Biodiesel Blends (B20). *SAE paper* 2005-01-3641. Cap2 [172]
103. Freedman B., Bagby M.O., 1989. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **66**(11), 1601-1605. Cap2 [76]
Cap6 [18]

104. Freedman B., Bagby M.O., 1990. Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from their Physical Properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **67**(9), 565-571. Cap2 [67]
105. Frenklach M., 1990. Detailed mechanism and modelling of soot formation. *Conference on mechanism of non-uniform combustion, Tokio*. Cap3 [117]
106. Frijters P.J.M., Baert R.S.G., 2004. Oxygenated fuels for clean heavy-duty engines. *Proceedings of VAFSEP2004*. Disponible on line en: www.mate.tue.nl/mate/pdfs/4544.pdf Cap3 [131]
107. Frisch L.E., Johnson J.H., Leddy D.G., 1979. Effect of fuels and dilution ratio on Diesel particulate emissions. *SAE paper 790417*. Cap3 [119]
108. Fröhlich A., 1999. Storage stabilities of fuel grade camelina, sunflower and rapeseed methyl esters. Cap2 [132]
109. Fröhlich A., 2005. Evaluation of the Effect of Tocopherols on the Stability of Biodiesel. *Crops Research Centre, Oak Park, Carlow*. Disponible on line en: www.teagasc.ie/research/reports/crops/4993/eopr4993. Cap2 [137]
110. Fuel Injection Equipment Manufacturers, 2000. Common Position Statement: Fatty Acid Methyl Ester Fuels as a Replacement or Extender for Diesel Fuels. Disponible on line en: journeytoforever.org/biofuel_library/FIEM.pdf Cap2 [130]
111. Fuentes E., 2006. Caracterización de la influencia de las condiciones de operación de motor sobre la distribución de tamaños de las partículas diesel. *PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia*. Cap3 [138]
112. Geller D.P., Goodrum J.W., 2004. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel* **83**, 2351-2356. Cap2 [14]
113. Giampietro M., Mayumi K., Ramos-Martin J., 2006. Can biofuels replace fossil energy fuels? A multi-scale integrated analysis based on the concept of societal and ecosystem metabolism: part 1. *International Journal of transdisciplinary Research* **1**(1), 51-87. Cap1 [14]
114. Gómez M.A., 2006. Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap1 [19]
Cap3 [137]
Cap4 [4]
Cap5 [2]
Cap7 [33]
115. González Gómez, M.E., Howard-Hildige R., Leahy J.J., Rice B., 2002. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. *Fuel* **81**, 33-39. Cap2 [108]
116. Goodrum J.W., 2002. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy* **22**, 205-211. Cap2 [68]

117. Graboski M.S., McCormick R.L., Alleman T.L., Herring A.M., 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine. *NREL/SR-510-31461*. Cap2 [11]
Cap3 [40]
Cap6 [11]
Cap7 [11]
118. Graboski M.S., McCormick R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 125-164. Cap2 [2]
Cap3 [26]
Cap6 [10]
Cap7 [28]
119. Graboski M.S., Ross J.D., McCormick R.L., 1996. Transient Emissions from No. 2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. *SAE paper* 961166. Cap2 [66]
Cap3 [39]
Cap5 [17]
Cap6 [14]
Cap7 [12]
120. Haas M.J., Scott K.M., Alleman T.L. McCormick R.L., 2001. Engine Performance of biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: a High Quality Renewable fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels* **15**, 1207-1212. Cap3 [36]
Cap7 [8]
121. Hamasaki K., Kinoshita E., Tajima H., Takasaki K., Morita D., 2001. Combustion Characteristics of Diesel Engines with Waste Vegetable Oil Methyl Ester. *The fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001)*. Cap2 [77]
Cap3 [41]
Cap7 [13]
122. Handbook of Biodiesel: Emissions reductions with biodiesel, 1999. Disponible on line en: Cap2 [87]
Cap3 [12]
<http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm>. Cap7 [55]
123. Hansen K.F., Jensen M.G., 1997. Chemical and biological characteristics of exhaust emissions from a DI diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester (RME). *SAE paper* 971689. Cap3 [30]
Cap7 [6]
124. Health Effects Institute, 1995. Diesel Exhaust Exposure Pathways. Disponible on line en: Cap3 [168]
www.umn.edu/eoh/hazards/hazardssite/dieselexhaust/dieselexposurepath.html
125. Heart and Stroke Foundation of South Africa. Disponible on line en: Cap5 [6]
http://www.heartfoundation.co.za/eatwell/eatwell_b.htm
126. Henderson T.R., Sun J.D., Li A.P., Hanson R.L., Bechtold W.E., Harvey T.V., Shabanowitz J., Junt D.F., 1984. GC/MS and MS/MS studies of Diesel exhaust mutagenicity and emissions from chemically defined fuels. *Environmental Science and Technology* **18**, 428-434. Cap3 [116]
127. Henein N.A., Jawad B., Gulari E., 1990. Effects of physical properties of fuels on Diesel injection. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbine and Power* **112**, 308-316. Cap2 [3]

128. Hess M.A., Hass M.J., Thomas A.F., Marmer W.N., 2005. Effect of Antioxidant Addition on NO_x Emissions from Biodiesel. *Energy & Fuels* **19**, 1749-1754. Cap3 [109]
129. Hiley R.W., Pedley J.F., 1988. Storage Stability of petroleum-derived diesel fuel 2. The Effect of Sulphonic Acids on the Stability of Diesel Fuels and a Diesel Fuel Extract. *Fuel* **67**, 469-473. Cap2 [147]
130. IDAE, 2006. Guía de Vehículos Turismo de venta en España, con indicación de consumos y emisiones de CO₂. Disponible on line en: http://www.idae.es/coches/guia_final_fc.pdf Cap5 [4]
131. Iida N., Suzuki Y., Sato G.T., Sawada T., 1986. Effects of Intake Oxygen Concentration on the Characteristics of Particulate Emissions from a D.K. Diesel Engine. *SAE paper* 861233. Cap3 [86]
132. Imahara H., Minami E., Saka S., 2006. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel* **85**, 1666-1670. Cap2 [113]
133. Infineum UK Limited, 2005. Effect of FAME on diesel Cold Flow Properties. *Presentation by Infineum International Limited 2005*. Cap2 [117]
134. Ingendoh A., Richter H., Reichelt H.J. Rancid Biodiesel? Oxidative protection with Baynox® Biodiesel Stabiliser. Disponible on line en: www.basf.lanxess.com/bac/en/products/baynox/further_information Cap2 [135]
135. Iowa State University, 2003. Digression on Diesel fuel properties. Disponible on line en: www.me.iastate.edu/biodiesel/Pages/bio18.html Cap2 [109]
136. ISI Web of Knowledge. <http://portal.isiknowledge.com> Cap1 [16]
137. Jankowski A., Seczyk J., Reksa M., Sitnik L., 1994. Rapeseed oil methyl ester fuel as alternative diesel fuel for high speed diesel engines for urban buses. *Natural Gas and Alternative Fuels for Engines, ASME ICE* **24**. Cap3 [64]
138. Johnson O.C., Kummerow F.A., 1957. Chemical Changes Which Take Place in an Edible Oil During Thermal Oxidation. *J Am Oil Chem Soc* **34**, 407-409. Cap2 [142]
139. Joshi R.M., Pegg M.J., 2007. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel* **86**, 143-151. Cap2 [48]
140. Jung H., Kittelson D.B., Zachariah M.R., 2006. Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation. *Environmental Science & Technology* **40(16)**, 4949-4955. Cap3 [134]
Cap7 [40]

141. Kado N.Y., Kuzmicky P.A., 2003. Bioassay Analyses of Particulate Matter From a Diesel Bus Engine Using Various Biodiesel Feedstock fuels. *NREL/SR-510-31463*. Cap3 [123]
142. Kado N.Y., Okamoto R.A., Kuzmicky P.A., 1996. Chemical and Bioassay Analyses of Diesel and Biodiesel Particulate Matter: Pilot Study. Disponible on line en: http://journeytoforever.org/biofuel_library/UCDavisBiodiesel.pdf Cap3 [167]
143. Kaplan C., Arslan R., Sürmen A., 2006. Performance Characteristics of Sunflower Methyl Esters as Biodiesel. *Energy Sources, Part A* **28**, 751-755. Cap3 [8]
144. Keady P., 1995. Scanning Mobility Particles Sizer. *TSI Incorporated*. Cap4 [24]
145. Kegl B., 2006. Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel. *Fuel* **85**, 2377-2387. Cap2 [25]
Cap3 [53]
146. Kerschbaum S., Rinke G., 2004. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel* **83**, 287-291. Cap2 [51]
147. Keskin A., Güru M., Altiparmak D., 2007. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions. *Fuel* **86**, 1139-1143. Cap2 [121]
148. Kinast J.A., 2003. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends. *NREL/SR-510-31460*. Cap2 [36]
Cap5 [24]
Cap6 [23]
149. Kinney A.J., Clemente T.E., 2005. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. *Fuel Processing Technology* **86(10)**, 1137-1147. Cap2 [134]
150. Kistler, 1998. Operating insturction: charge amplifier and pressure sensor. Cap4 [7]
151. Kittelson D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Science* **29(5/6)**, 575-588. Cap3 [141]
Cap7 [41]
152. Klopfenstein W.E., 1985. Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Numbers as Diesel Fuels. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **62(6)**, 1029-1031. Cap2 [14]
Cap6 [12]
153. Knothe G., 2001. Analytical Methods Used in the Production and fuel Quality Assessment of Biodiesel. *Transactions of the ASAE* **44(2)**, 193-200. Cap2 [34]
154. Knothe G., 2002. Structure Indices in FA Chemistry. How relevant Is the Iodine Value?. *J Am Oil Chem Soc* **79(9)**, 847-854. Cap2 [133]
Cap6 [4]

155. Knothe G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* **86**, 1059-1070. Cap2 [30]
156. Knothe G., 2006. Analysis of oxidized biodiesel by H-NMR and effect of contact area with air. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **108**, 493-500. Cap2 [149]
157. Knothe G., Bagby M.O., Ryan III T.W., 1996. The Influence of Various Oxygenated Compounds on the Cetane Numbers of Fatty Acids and Esters. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources – Proceedings of the Third Liquid Fuels Conference, Nashville, Tenn.* Cap2 [100]
158. Knothe G., Bagby M.O., Ryan III T.W., 1998. Precombustion of Fatty Acids and Esters of biodiesel. A possible explanation for differing Cetane Numbers. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75(8)**, 1007-1013. Cap2 [103]
Cap7 [46]
159. Knothe G., Dunn R.O., 2003. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *J Am Oil Chem Soc* **80(10)**, 1021-1026. Cap2 [124]
Cap6 [5]
160. Knothe G., Dunn R.O., Bagby M.O., 1998. Biodiesel: the Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative diesel Fuels. *Fuels and Chemical from Biomass*. Disponible on line en: journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf Cap2 [89]
161. Knothe G., Matheaus A.C., Ryan III T.W., 2003. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel* **82**, 971-975. Cap2 [99]
162. Knothe G., Seidley K.R., 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* **84**, 1004-1009. Cap2 [32]
Cap6 [24]
163. Knothe G., Sharp C.A., Ryan III T.W., 2006. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy & Fuels* **20**, 403-408. Cap3 [96]
164. Knothe G., Steidley K., 2005. Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. *Energy and Fuels* **19(3)**, 1192-2000. Cap2 [55]
165. Korus R.A., Mousetis T.L., Lloyd L., 1982. Polymerization of Vegetable Oils. *American Society of Agricultural Engineering*, Fargo, ND, 218-223. Cap2 [144]

166. Krah J., Munack A., Bahadir M., Schumacher L., Elser N., 1996. Review: Utilization of Rapeseed Oil, Rapeseed Oil Methyl Ester or diesel Fuel: Exhaust Gas Emissions and Estimation of Environmental Effects. *SAE paper* 962096. Cap3 [71]
167. Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Bünge J., 2003. Comparison of biodiesel with different diesel fuels regarding exhaust gas emissions and health effects. Disponible on line en: www.ufop.de/downloads/Biodiesel_comparison.pdf Cap3 [129]
Cap7 [37]
168. Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Bünge J., 2003. Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. *SAE paper* 2003-01-3199. Cap3 [150]
Cap7 [38]
169. Krah J., Munack A., Schröder O., Stein H., Herbst L., Kaufmann A., Bünge J., 2005. Fuel Design as Constructional Element with the Example of Biogenic and Fossil Diesel Fuels. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development VII*, manuscript EE 04 008. Cap3 [151]
Cap7 [39]
170. Krisnangkura K., Yimsuwan T., Pairintra R., 2006. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel* **85**, 107-113. Cap2 [49]
171. Labeckas G., Slavinskas S., 2006. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Conversion and Management* **47**, 1954-1967. Cap3 [45]
172. Lacoste F., Lagardere L., 2003. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **105**, 149-155. Cap2 [162]
173. Ladommatos N., Goacher J., 1995. Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties. *Fuel* **74**(7), 1083-1093. Cap2 [101]
174. Lapuerta M., Agudelo J.R., 2003. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo I–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap2 [104]
175. Lapuerta M., Agudelo J.R., 2004. Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos –Módulo II–. *Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap2 [1]
Cap3 [1]
Cap6 [6]
Cap7 [17]
176. Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., 2002. Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. *SAE paper* 2002-01-1657. Cap2 [5]
Cap3 [2]
Cap6 [16]
Cap7 [24]

177. Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., Carmona M., 2000. Fuel Formulation Effects on Passenger Car diesel Engine Particulate Emissions and Composition. *SAE paper* 2000-01-1850. Cap3 [127]
178. Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., Fernández J., 2005. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel* **84**, 773-780. Cap3 [47]
179. Lapuerta M., Armas O., Bermúdez V., 2000. Sensitivity of Diesel engine thermodynamic cycle calculation to measurement errors and estimated parameters. *Applied Thermal Engineering* **20**, 843-861. Cap4 [10]
180. Lapuerta M., Armas O., Gómez A., 2003. Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Science and Technology* **37**, 1-13. Cap4 [26]
Cap7 [32]
181. Lapuerta M., Armas O., Hernández J.J., 1999. Diagnostic of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas. *Applied Thermal Engineering* **19**, 513-529. Cap4 [9]
182. Lapuerta M., Armas O., Hernández J.J., Ballesteros R., 2002. Biocombustibles para motores diesel. *Revista Laboreo* **338**, tomo 1, 53-59. Cap2 [4]
183. Lapuerta M., Armas O., Molina S., 2003. Study of the compression cycle of a reciprocating engine through the polytropic coefficient. *Applied Thermal Engineering* **23**, 313-323. Cap4 [11]
184. Lapuerta M., Ballesteros R., Rodríguez-Fernández J., 2007. Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter. *Measurement Science and Technology* **18**, 650-658. Cap7 [30]
185. Lapuerta M., Martos F.J. Cárdenas M.D., 2005. Determination of light extinction efficiency of diesel soot from smoke opacity measurements. *Measurement Science and Technology* **16**, 2048-2055. Cap4 [22]
Cap7 [19]
186. Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Agudelo J.R., 2007. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Technology* doi:10.1016/j.biortech.2007.01.033. Cap3 [153]
Cap5 [16]
Cap7 [1]
187. Last R.J., Krüger M., Dürnholtz M., 1995. Emissions and Performance Characteristics of a 4-Stroke, Direct Injected Diesel Engine Fueled with Blends of Biodiesel and Low Sulfur Diesel Fuel. *SAE paper* 950054. Cap3 [31]
Cap5 [13]
Cap7 [26]
188. Lee C.S., Park S.W., Kwon S.I., 2005. An experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels. *Energy & Fuels* **19**, 2201-2208. Cap2 [107]
Cap3 [48]

189. Leung D.Y.C., Koo B.C.P., Guo Y., 2006. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology* **97**, 250-256. Cap2 [150]
190. Leung D.Y.C., Luo Y., Chan T.L., 2006. Optimization of Exhaust Emissions of a Diesel engine Fuelled with Biodiesel. *Energy & Fuels*, 10.1021/ef050383s. Cap3 [98]
Cap7 [25]
191. Li X., Gülder Ö.L., 1998. Effects of Fuel Cetane Number, Density and Aromatic Content on Diesel Engine NOx Emissions at Different Operating Conditions. *The Fourth International Symposium COMEDIA 98*, 111-116. Cap2 [98]
Cap3 [74]
192. Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock C.C., Basiron Y., 2006. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel —Short Communication. *Fuel* **85**, 867-870. Cap2 [139]
193. Lin C.Y., Lin S.A., 2007. Effects of emulsification variables on fuel properties of two-three-phase biodiesel emulsions. *Fuel* **86**, 210-217. Cap3 [106]
194. Lin Y., Wu Y.G., Chang C.T., 2007. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. *Fuel* doi:10.1016/j.fuel.2007.01.012. Cap5 [10]
195. Lin Y.C., Lee W.J., Wu T.S., Wang C.T., 2006. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel* **85**, 2516-2523. Cap2 [52]
Cap3 [10]
Cap6 [22]
196. Lue Y.F., Yeh Y.Y., Wu C.H., 2001. The emission characteristics of a small DI Diesel engine using biodiesel blended fuels. *J. Environ. Sci. Health* **A36(5)**, 845-859. Cap3 [143]
197. Maricq M.M., Chase R.E., Podsiadlik D.H., Vogt R., 1999. Vehicle Exhaust Particle Size Distributions: A Comparison of Tailpipe and Dilution Tunnel Measurements. *SAE paper* 1999-01-1461. Cap3 [146]
Cap7 [34]
198. Marshall W., Schumacher L.G., Howell S., 1995. Engine Exhaust Emissions Evaluation of a Cummins L10E when fuelled with a biodiesel blend. *SAE paper* 952363. Cap3 [67]
Cap5 [12]
199. Martini G., Astorga C., Farfaletti A., 2005. Effect of Biodiesel Fuels on Pollutant Emissions from LD Diesel Vehicles. *Institute for Environment and Sustainability*. Cap2 [115]
Cap3 [130]
200. Martos F.J., 2006. Caracterización morfológica de las partículas diesel. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap1 [18]
Cap3 [135]
Cap4 [5]

201. Masjuki H., Zaki A.M., Sapuan S.M, 1993. Methyl ester of palm oil as an alternative diesel fuel. *Fuels for Automotive and Industrial Diesel Engines*, 104. Cap2 [16]
Cap3 [156]
202. Mathis U., Mohr M., Kaegi R., bertola A., Boulouchos K., 2005. Influence of Diesel Engine Combustion Parameters on Primary Soot Particle Diameter. *Environmental Science and Technology* **39**, 1887-1892. Cap3 [149]
203. McCormick B., 2005. Effects of Biodiesel on NO_x Emissions. *National Renewable Energy Laboratory*. Disponible on line en: Cap3 [73]
www.arb.ca.gov/fuels/diesel/altdiesel/060805mccormick.pdf
204. McCormick B., 2005. Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions. *National Renewable Energy Laboratory*. Disponible on line en: Cap3 [72]
www.eere.energy.gov/cleancities/toolbox/pdfs/mccormick_webcast.pdf
205. McCormick R.L., Alleman T.L., 2005. Impact of Biodiesel on Pollutant Emissions from Diesel Engines. *National Renewable Energy Laboratory*. Disponible on line en: Cap3 [79]
www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/05.pdf
206. McCormick R.L., Alleman T.L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence R., 2005. Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004. *NREL/TP-540-38836*. Cap2 [42]
207. McCormick R.L., Alvarez J.R., Graboski M.S., 2003. NO_x Solutions for Biodiesel. *NREL/SR-510-31465*. Cap3 [105]
208. McCormick R.L., Tennant C.J., Hayes R.R., Black S., Ireland J., McDaniel T., Williams A., Frailey M., Sharp C.A., 2005. Regulated Emissions from Biodiesel Tested in Heavy-Duty Engines Meeting 2004 Emission Standards. *SAE paper 2005-01-2200*. Cap3 [89]
209. Metz N. (BMW Group), 2004. Particulates and Health Effects From Diesel Engines. *AutoTechnology* **5**, 62-66. Cap3 [145]
210. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007. Precios de carburantes y combustibles 2005-2006. Disponible on line en: Cap1 [4]
<http://www.mityc.es/NR/rdonlyres/CC7560F1-03D3-41C2-92FD-E11AA7DCE368/0/92comparacion20052006.pdf>
211. Ministerio de Medio Ambiente, Ministerio de Educación y Ciencia, Ciemat, 2006. Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte. Fase II: Análisis de Ciclo de Vida Comparativo del Biodiésel y del Diésel. Cap1 [9]
212. Mittelbach M., Tritthart P., 1988. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *JAOC* **65(7)**, 1185-1187. Cap3 [171]

213. Miyata I., Takei Y., Tsurutani K., Okada M., 2004. Effects of bio-Fuels on Vehicle Performance: Degradation Mechanism Analysis of Bio-Fuels. *SAE paper* 2004-01-3031. Cap2 [165]
214. Monyem A., Canakci M., Van Gerpen J.H., 2000. Investigation of Biodiesel Thermal Stability under Simulated In-Use Conditions. *Applied Engineering in Agriculture* **16**(4), 373-378. Cap2 [123]
215. Monyem A., Van Gerpen J.H., 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* **20**, 317-325. Cap2 [90]
Cap3 [35]
Cap7 [14]
216. Monyem A., Van Gerpen J.H., Canakci M., 2001. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines. *Transactions of the ASAE* **44**(1), 35-42. Cap2 [26]
Cap3 [46]
Cap6 [30]
Cap7 [15]
217. Morawska L., Bofinger N.D., Kocis L., Nwankwoala A., 1998. Submicrometer and Supermicrometer Particles from Diesel Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology* **32**(14), 2033-2042. Cap3 [140]
218. Morón-Villarreyes J.A., Soldi C., Amorim A.M., Pizzolatti M.G., Mendonça A.P., D'Oca M.G.M., 2007. Diesel/Biodiesel proportion for by-compression ignition engines. *Fuel* doi:10.1016/j.fuel.2007.01.003. Cap5 [9]
219. Munack A., Daufmann, Schröder O., Krah J., Bünger J., 2006. Comparison of Shell Middle Distillate, Premium Diesel Fuel and Fossil diesel Fuel with Rapeseed Oil Methyl Ester (Research Project Final Report). *Federal Agricultural Research Centre, Institute of Technology and Biosystems Engineering, Alemania*. Disponible on line en: www.ufop.de/downloads/Final_Report_SMDS.pdf Cap3 [144]
Cap7 [35]
220. Munack A., Schröder O., Krah J., Bünger J., 2001. Comparison of Relevant Gas Emissions from Biodiesel and Fossil Diesel Fuel. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development* **III**, manuscript EE 01 001. Cap3 [120]
221. Muñoz F., 2005. Diagnóstico experimental de la combustión de un motor utilizando diferentes tipos de biogasóleos. *Proyecto Fin de Carrera, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap1 [22]
222. Muñoz M., Moreno F., Morea J., 2004. Emissions of an Automobile Diesel Engine Fueled with Sunflower Methyl Ester. *Transactions of the ASAE* **47**(1), 5-11. Cap3 [161]
223. Muñoz M., Payri f., 1986. Motores de combustión interna alternativos. *Servicio de publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*. Cap7 [56]

224. Murillo S., Míguez J.L., Porteiro J., Granada E., Morán J.C., 2007. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel* **86**, 1765:1771. Cap2 [64]
Cap3 [13]
Cap6 [27]
225. Murphy M.J., Taylor J.D., McCormick R.L., 2004. Compendium of Experimental Cetane Number Data. *NREL/SR-540-36805*. Cap2 [95]
Cap7 [47]
226. Nabi N., Akhter S., Mhia Z.S., 2006. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology* **97**, 372-378. Cap3 [75]
Cap6 [31]
227. Nabi N., Shahadat Z., Rhaman S., Alam Beg M. R., 2004. Behavior of Diesel Combustion and Exhaust Emission with Neat Diesel fuel and diesel-Biodiesel Blends. *SAE paper* 2004-01-3034. Cap3 [93]
Cap6 [32]
228. Nakajima M., Shimoda M., Nakagome K., 1987. Relations between particulates and black smoke/HC in Diesel emissions. *ImechE*, C350/87. Cap3 [110]
229. National Biodiesel Board. Biodiesel emissions. Disponible on line en: http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.pdf Cap3 [80]
230. National Biodiesel Board. Lubricity Benefits. Disponible on line en: www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Lubricity.PDF Cap2 [43]
231. National Biodiesel Bord, 1994. Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters. Disponible on line en: http://nationalbiodieselboard.com/resources/reportsdatabase/reports/gen/19941201_gen-005.pdf#search=%22production%20and%20testing%20of%20ethyl%20and%20methyl%20esters%22 Cap3 [23]
232. NIST. Base de datos de compuestos puros. Disponible on line en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> Cap2 [71]
233. Nwafor O.M.I., 2004. Emission characteristics of diesel engine operating on rapeseed methyl ester. *Renewable Energy* **29**, 119-129. Cap3 [158]
234. Oil yields and characteristics. Disponible on line en: http://journeytoforever.org/biodiesel_yield2.html Cap3 [165]
235. PallFlex® Filters, www.pall.com Cap4 [16]
236. Parlamento Europeo, 1995. Emission Standards: Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros sobre las medidas que deben adoptarse contra la emisión de gases y partículas contaminantes procedentes de los motores de combustión interna que se instalen en las máquinas móviles no de carretera. *Official Journal of the European Communities* C328/1. Cap4 [13]

237. Payri F., Macián V., Arrègle J., Tormos B., Martínez J.L., 2005. Heavy-Duty Diesel Engine Performance and Emission Measurements for Biodiesel (from Cooking Oil) Blends Used in the ECOBUS Project. SAE paper 2005-01-2205. Cap3 [122]
238. Pedersen J.R., Ingemarsson A., Olsson J.O., 1999. Oxidation of Rapeseed of Rapeseed, Rapeseed Methyl Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GC/MS. *Chemosphere* **38(11)**, 2467-2474. Cap3 [173]
239. Pérez C., 2005. Métodos estadísticos avanzados con SPSS. *Thomson D.L.* Cap4 [27]
240. Pérez J., 2007. Modelado cinético-químico del proceso de combustión diesel para la estimación de contaminantes gaseosos. *PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha.* Cap6 [29]
241. Peterson C., Reece D., Hammond B., Thompson J., Beck S., 1995. Making and testing a biodiesel fuel made from ethanol and waste French fry oil. *Idaho Department of Water Resources Report.* Cap2 [17]
242. Peterson C.L., Reece D.L., 1996. Emissions Testing with Blends of Esters of Rapeseed Oil Fuel With and Without a Catalytic Converter. SAE paper 961114. Cap2 [92]
Cap3 [78]
243. Peterson C.L., Reece D.L., Hammond B.L., Thompson J., Beck S.M., 1994. Processing, Characterization and Performance of Eight Fuels from Lipids. SAE paper 946531. Cap2 [45]
Cap3 [24]
244. Peterson C.L., Taberski J.S., Thompson J.C., Chase C.L., 2000. The Effect of Biodiesel Feedstock on Regulated Emissions in Chassis Dynamometer Tests of a Pickup Truck. *Transactions of the ASAE* **43(6)**, 1371-1381. Cap3 [94]
245. Peterson C.L., Thompson J.C., Taberski J.S., Reece D.L., Fleischman G., 1999. Long-term on-road Test with Twenty-percent Rapeseed Biodiesel. *Applied Engineering in Agriculture* **15(2)**, 91-101. Cap2 [179]
246. Pimentel D., Patzek T.W., 2005. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. *Natural Resources Research* **14(1)**, 65-75. Cap1 [13]
247. Pinto A.C., Guarieiro L.L.N., Rezende J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes E.A., Pereira P.A.P., Andrade J.B., 2005. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* **16(6B)**, 1313-1330. Cap3 [155]
248. Pradeep V., Sharma R.P., 2006. Use of HOT EGR for NO_x control in a compresion ignition engine fuelled with bio-diesel from Jatropa oil. *Renewable Energy* doi:10.1016/j.renene.2006.04.017. Cap3 [100]

249. Prankl H., Schindlbauer H., 1998. Oxidation stability of fatty acid methyl esters. *10th European Conference on Biomass for Energy and Industry, Würzburg, Germany.* Cap2 [125]
250. Prankl H., Wörgetter M., 1996. Influence of the iodine number of biodiesel to the engine performance. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources-Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference*, Nashville, TN, 1-6. Cap2 [154]
251. Prankl H., Wörgetter M., Rathbauer J., 1999. Technical Performance of Vegetable Oil Methyl Esters With a High Iodine Number. *Fourth Biomass Conference of the Americas*, Oakland, California. Cap2 [155]
252. Puhan S., Vedaraman N., Sankaranarayanan G., Bharat Ram B.V., 2005. Performance and emission study of Mahua oil (*madhuca indica* oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel engine. *Renewable Energy* **30**, 1269-1278. Cap3 [5]
Cap7 [4]
253. Quigley R., Barbour R.H., 2004. Biodiesel Quality Improvement with Additive Treatment. *SAE paper* 2004-01-1859. Cap2 [167]
254. Quimialmel S.A. On line en: www.quimialmel.es Cap2 [120]
255. Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Zannis T.C., Levendis Y.A., 2004. Operational and Environmental Evaluation of Diesel Engines Burning Oxygen-Enriched Intake Air or Oxygen-Enriched Fuels: A Review. *SAE paper* 2004-01-2924. Cap3 [27]
256. Ramadhas A.S., Muraleedharan C., Jayaraj S., 2005. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy* **30**, 1789-1800. Cap2 [80]
Cap3 [21]
257. Ramírez P., 2004. Caracterización de biocombustibles para motores Diesel. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200605, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.* Cap1 [21]
Cap2 [63]
Cap5 [25]
Cap6 [3]
258. Reece D.L., Peterson C.L., 1995. Biodiesel Testing in Two On-Road Pickups. *SAE paper* 952757. Cap2 [170]
259. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., 1987. The properties of gases and liquids. *McGraw Hill*. Cap2 [69]
Cap6 [28]
260. Richter H., Hemmerlein N., Korte V., 1991. Einsatz von Rapsöl als Alternativkraftstoff für Dieselmotoren. *Tagung Motor und Umwelt '91*, 297-305. Cap2 [84]
261. Robert Bosch A.G., 1996. Automotive Handbook. *Ed. Bosch*. Cap5 [3]
262. Robert Bosch GmbH, 2004. Biodiesel —US Overview. Presentación disponible on line en: www.arb.ca.gov/fuels/diesel/092904biodsl_bosch.pdf Cap2 [129]

263. Rodrigo R., 2006. Producción y caracterización de biodiesel procedente de grasas animales. *Proyecto Fin de Carrera nº 06-10-200015, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap2 [88]
264. Rodríguez-Antón L.M., Casanova-Kindelan J., Tardajos G., 2000. High Pressure Physical Properties of Fluids used in diesel Injection Systems. *SAE paper 2000-01-2046*. Cap2 [7]
Cap3 [83]
265. Romig C., Spataru A., 1996. Emissions and engine performance from blends of soya and canola methyl esters with ARB#2 diesel in a DDC 6V92TA MUI Engine. *Bioresource Technology* **56**, 25-34. Cap3 [16]
266. Ryan III T.W., Dodge L.G., Callahan T.J., 1984. The effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines. *J Am Oil Chem Soc* **61**, 1610-1619. Cap2 [156]
267. Sahoo P.K., Das L.M., Babu M.K.G., Naik S.N., 2007. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel* **86**, 448-454. Cap2 [94]
Cap3 [42]
268. Sartorius, 2000. Sartorius M5P, M5P-000V001: Electronic Microbalances Installation and Operating Instructions. *Sartorius 98648-003-05*. Cap4 [18]
269. Schenck, 1997. Technical documentation: asynchronous machine as complete test stand. Cap4 [3]
270. Schmidt K., Van Gerpen, J.H., 1996. The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions. *SAE paper 961086*. Cap3 [58]
Cap7 [29]
271. Schober S., Mittelbach M., 2004. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **106**, 382-389. Cap2 [166]
272. Schober S., Mittelbach M., 2005. Influence of diesel particulate filter additives on biodiesel quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **107**, 268-271. Cap2 [152]
273. Scholl K.W., Sonrenson S.C., 1993. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. *SAE paper 930934*. Cap2 [59]
Cap3 [50]
Cap6 [25]
Cap7 [53]
274. Schumacher L., 2006. Biodiesel lubricity. Disponible on line en: www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/06.pdf Cap2 [53]
275. Schumacher L.G., Borgelt S.C., Hires W.G., Fosseen D., Goetz W., 1994. Fueling diesel engines with blends of methyl ester soybean oil and diesel fuel. Disponible on line en: www.missouri.edu/~pavt0689/ASAED94.htm Cap3 [66]

276. Schumacher L.G., Borgelt S.C., Hires W.G., Spurling C., Humphrey J.K., Fink J., 1993. Fueling diesel engines with esterified soybean oil – Project Update. *ASAE Paper* MC93-101. Cap3 [60]
277. Schumacher L.G., Gerpen J.V., 2000. Engine Oil Analysis of Diesel Engines with 0, 1, 2, and 100 Percent Biodiesel. *Proceedings of the ASAE International Meeting. ASAE Paper* 00-6010. Cap2 [175]
278. Schumacher L.G., Marshall W., Krah J., Wetherell W.B., Grabowski M.S., 2006. Biodiesel Emissions Data from Series 60 DDC Engines. *Transactions of the ASAE* **44(6)**, 1465-1468. Cap2 [75]
Cap3 [124]
Cap5 [20]
Cap7 [22]
279. Schumacher L.G., Peterson C.L., Gerpen J.V., 2001. Engine Oil Analysis of Diesel Engines Fueled with Biodiesel Blends. *Proceedings of the ASAE International Meeting. ASAE Paper* 01-6053. Cap2 [178]
280. Schumacher L.G., Peterson C.L., Van Gerpen J., 2005. Engine Oil Analasys of Biodiesel-Fueled Engines. *Applied Engineering in Agriculture* **21(2)**, 153-158. Cap2 [177]
281. Schumacher L.G., Soyly S., Van Gerpen J., Wetherell W., 2005. Fueling Direct Injected Diesel Engines with 2% Biodiesel Blend. *Applied Engineering in Agriculture* **21(2)**, 149-152. Cap2 [176]
282. Schumacher L.G., Wetherell W., Fischer J.A., 1999. Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends with Diesel Fuel. *ASAE Meeting Presentation* 99-6133. Cap2 [118]
283. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* **66**, 1372-1378. Cap2 [72]
Cap6 [17]
284. Senatore A., Cardone M., Rocco V., Prati M.V., 2000. A Comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel. *SAE paper* 2000-01-0691. Cap2 [22]
Cap3 [7]
Cap6 [9]
Cap7 [5]
285. Serdari A., Fragioudakis K., Kalligeros S., Stournas S., Lois E., 2000. Impact of Using Biodiesels of Different Origin and Additives on the Performance of a Stationary Diesel Engine. *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **122**, 624-631. Cap2 [78]
Cap6 [19]
286. Serdari A., Fragioudakis K., Teas C., Zannikos F., Stournas S., Lois E., 1999. Effect of biodiesel Addition to Diesel Fuel on Engine Performance and Emissions. *Journal of Propulsion and Power* **15(2)**, 224-231. Cap2 [79]
Cap3 [70]
Cap5 [21]
287. Schäfer A., 1994. Biodiesel Research —Mercedes Benz-engine warranty policy. Presentado en: *Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties, University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology*, 125-141. Cap2 [128]

- 288.** Schäfer A., Naber D., Gairing M., 1997. Biodiesel al Alternative fuel for Mercedes-Benz Diesel Engines. *Mineralöltechnik* 43, 1-32. Cap2 [157]
- 289.** Shaheed A., Swain E., 1999. Combustion analysis of coconut oil and its methyl esters in a diesel engine. Proceedings of the I MECH E Part A Journal of Power and Energy **213(5)**, 417-425. Cap3 [17]
- 290.** Sharp C.A., Howell S.A., Jobe J., 2000. The Effect of Biodiesel Fuels on Transient Emissions from Modern diesel Engines, Part II Unregulated Emissions and Chemical Characterization. *SAE paper* 2000-01-1968. Cap3 [170]
- 291.** Shi X., Pang X., Mu Y., He H., Shuai S., Wang J., Chen H., Li R., 2006. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment* doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.026. Cap2 [60]
- 292.** Shi X., Yu Y., He H., Shuai S., Wang J., Li R., 2005. Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel* **84**, 1543-1549. Cap3 [157]
- 293.** Silva F.N., Prata A.S., Teixeira J.R., 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management* **44**, 2857-2878. Cap2 [86]
Cap3 [25]
Cap5 [14]
Cap7 [51]
- 294.** Sison K., Ladommatos N., Song H., Zhao H., 2007. Soot generation of diesel fuels with substantial amounts of oxygen-bearing compounds added. *Fuel* **86**, 345-352. Cap3 [132]
- 295.** Smith G.W., 1982. Kinetic aspects of diesel soot coagulations. *SAE paper* 820466. Cap3 [118]
- 296.** Song J., Alam M., Boehman A.L., Kim U., 2006. Examination of the oxidation behavior of diesel soot. *Combustion and Flame* **146**, 589-604. Cap3 [133]
- 297.** Soriguer F., Rojo-Martínez G., Dobarganes M.C., García Almeida J.M., Esteva I., Beltrán M., Ruíz de Adana M.S., Tinahones F., Gómez-Zumaquero J.M., García-Fuentes E., González-Romero S., 2003. Hypertension is related to the degradation of dietary frying oils. *American Society for Clinical Nutrition* 78; 1092-1097. Cap5 [5]
- 298.** Srivastava A., Prasad R., 2000. Tryglicerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **4**, 111-133. Cap2 [18]
- 299.** Staat F., Gateau P., 1995. The effects of rapeseed oil methyl ester on diesel engine performance, exhaust emissions and long term behaviour —A summary of three years of experimentation. *SAE paper* 950053. Cap2 [131]
Cap3 [61]
Cap5 [8]

300. Storey J.M., Lewis S.A., West B.H. Huff S.A., Slucer C.S., Wagner R.M., Domingo N., Thomas J., Kass M., 2005. Hydrocarbon species in the exhaust of diesel engines equipped with advanced emissions control devices. *CRC Project No. AVFL-10b-2*. Cap3 [160]
301. Supercetane Technology. Disponible on line en: www.nrcan.gc.ca/se/etb/cetc/cetc01/htmldocs/Publications/factsheet_supercetane_technology_e.htm Cap3 [164]
302. Swern D., 1979. Bayley's industrial oil and fat products, 1. *New York: Wiley*. Cap2 [44]
303. System Lab Services (Williams Pipe Line Company), 1997. Determination of biodiesel oxidation and thermal stability —Final Report. Disponible on line en: www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19970212_gen-230.pdf Cap2 [141]
304. Szybist J.P., Boehman A.L., Taylor J.D., McCormick R.L., 2005. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect. *Fuel Processing Technology* **86**, 1109-1126. Cap2 [29]
Cap3 [49]
305. Szybist J.P., Kirby S.R., Boehman A.L., 2005. NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel. *Energy & Fuels* **19**, 1484-1492. Cap3 [85]
306. Tat M.E., 2003. Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. *PhD Thesis, Iowa State University*. Cap2 [9]
Cap3 [20]
Cap6 [8]
Cap7 [44]
307. Tat M.E., Van Gerpen J.H., 1999. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *J Am Oil Chem Soc* **76(12)**, 1511-1513. Cap2 [50]
308. Tat M.E., Van Gerpen J.H., 2002. Physical Properties and Composition Detection of Biodiesel-diesel Fuel Blends. *ASAE Meeting Presentation 026084*. Cap3 [102]
309. Tat, M.E., Van Gerpen J.H., 2003. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. *NREL/SR-510-31462*. Cap2 [27]
Cap3 [55]
Cap7 [45]
310. Tate R.E., Watts K.C., Allen C.A.W., Wilkie K.I., 2006. The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel* **85**, 1010-1015. Cap2 [20]
311. Tate R.E., Watts K.C., Allen C.A.W., Wilkie K.I., 2006. The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel* **85**, 1010-1015. Cap2 [37]

312. Terry B. (Associated Octel Company Limited), 2005. Impact of Biodiesel on fuel System Component Durability. *NREL/SR-540-39130*. Cap2 [169]
313. The Coordinating Research Council (Southwest Research Institute, United States), 2005. 2007 Diesel Particulate Measurement Research. *SwRI Project No. 03.10415*. Cap3 [139]
314. The Coordinating Research Council (Southwest Research Institute, United States), 2005. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. *SwRI Project No. 08-10721*. Cap2 [35]
315. Tilbury R.N., Miller H., 2000. Chemiluminescence from the oxidation of model lipid systems. Disponible on line en: www.photobiology.com/photobiology99/contrib/tilbury/ Cap2 [153]
316. Tinaut F.V., Melgar A., Briceño Y., Castaño V., 1997. Comportamiento del éster metílico de girasol como combustible en motores diesel. *Anales del XII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*, 187-194. Cap2 [73]
Cap5 [22]
317. Tinaut F.V., Melgar A., Briceño Y., Horrillo A., 2005. Performance of vegetable derived fuels in diesel engine vehicles. *International Congress on Combustion Engines PTNSS Kongress – 2005*, Poland. Cap2 [23]
Cap3 [14]
318. Toyota motor corporation, 2004. Well-to-Wheel Analysis of Greenhouse Gas Emissions of Automotive Fuels in the Japanese Context. Disponible on line en: <http://www.mizuho-ir.co.jp/english/knowledge/documents/wtwghg041130.pdf> Cap1 [7]
319. Tritthart P., Zelenka P., 1990. Vegetable oils and alcohols – Additive fuels for diesel engines. *SAE paper 905112*. Cap3 [125]
320. TSI, 1999. SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer: Instruction Manual. *P/N 1933796*. Cap4 [25]
321. Tsolakis A., 2006. Effects on Particle Size Distribution from the Diesel Engine Operating on RME-Biodiesel with EGR. *Energy & Fuels* 10.1021/ef050385c. Disponible on line en: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/asap.cgi/enfuem/asap/pdf/ef050385c.pdf> Cap3 [6]
Cap7 [3]
322. Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., Crebelli R., De Berardis B., Iamiceli A.L., Gambino M., Iannaccone S., 2004. Emission comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of the Total Environment* **327**, 147-162. Cap2 [62]
Cap3 [29]
Cap6 [26]
Cap7 [7]
323. U.S. Department of Agriculture; U.S. Department of Energy, 1998. Life Cycle Inventory of biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus (Chapter 6: Urban Bus Operation). *NREL/SR-580-24089*. Cap2 [40]

324. U.S. Department of Energy (Energy Efficiency and Renewable Energy), 1999 (revisado en 2004). Biodiesel Handling and Use Guidelines. *DOE/GO-102004-1999*. Cap2 [41]
Cap6 [13]
325. Ullman T.L., Spreen K.B., Mason R.L., 1994. Effects of Cetane Number, Cetane Improver, Aromatics, and Oxygenates on 1994 Heavy-Duty Diesel Engine Emissions. *SAE paper* 941020. Cap2 [97]
Cap3 [107]
Cap7 [52]
326. Ullmann J., Boldo C.A., 2005. Requirements placed by the Fuel Injection System on the Quality of Biodiesel Blends. *2005 Congresso International de Biocombustíveis, Sao Paulo*. Cap2 [164]
327. University of Idaho, 1994. Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters. Disponible on line en: Cap2 [116]
http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylMethylEsters.html
328. Usta N., 2005. An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester. *Energy Conversion and Management* **46**, 2373-2386. Cap3 [19]
329. Van Gerpen J. The basics of diesel engines and diesel fuels. Disponible on line en: Cap2 [56]
www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf#search=%22the%20basic%20of%20diesel%20engines%20and%20diesel%20fuels%22 Cap3 [4]
Cap6 [21]
330. Van Gerpen J., 1996. Cetane number testing of biodiesel. Disponible on line en: Cap2 [96]
www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960901_gen-187.pdf
331. Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., 2004. Biodiesel Analytical Methods. *NREL/SR-510-36240*. Cap2 [19]
332. Van Gerpen J.H., Hammond E.G., Johnson L.A., Marley S.J., Yu L., Lee I., Monyem A., 1996. Determining the Influence of contaminants on Biodiesel Properties. Disponible on line en: Cap2 [105]
www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960731_gen014.pdf
333. Vidal Latorre E. Biodiesel Technology. Presentación disponible on line en: Cap2 [171]
www.sodean.es/documentos/jornadabiodiesel/aplicacion%20de%20la%20norma%20de%20biodiesel.pdf
334. Villajos M., 2005. Caracterización de biocombustibles y estudio de estabilidad. *Proyecto Fin de Carrera nº 05-10-200115, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha*. Cap1 [20]
Cap2 [61]
Cap4 [1]
Cap5 [23]
Cap6 [2]
Cap7 [16]

335. Villalta J., 2004. Implementación de un modelo termodinámico de diagnóstico de una zona para motores Diesel ID y propuesta de ampliación a dos zonas. *Proyecto Fin de Carrera nº 04-10-200584, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha.* Cap6 [1]
336. Visauta B., 2004. Análisis estadístico con SPSS para Windows. Volúmenes I y II. *Mc Graw-Hill.* Cap4 [28]
337. Walker K., 1994. Biodiesel from Rapeseed. *Journal of the Royal Agricultural Society of England* **155**, 43-47. Cap3 [97]
338. Wang P.S., Tat M.E., Van Gerpen J., 2005. The production of Fatty Acid Isopropyl Esters and Their Use as a Diesel Engine Fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **82(11)**, 845-849. Cap2 [91]
339. Wang W.G., Lyons D.W., Clark N.N., Gautam M., Norton P.M., 2000. Emissions from nine heavy trucks fuelled by diesel and biodiesel blend without engine modification, *Environmental Science and Technology* **34(6)**, 933-939. Cap3 [76]
340. Waynick A., 1997. Evaluation of the stability, lubricity and cold flow properties of biodiesel fuel. *Proceedings of the Sixth International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, Vancouver, Canadá, 805-829. Cap2 [160]
341. Waynick J.A., 2005. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. *USA SouthWest Research Institute Project No. 08-10721.* Cap2 [122]
342. Weil A., 2005. Reheating cooking oil?. Disponible on line en: <http://www.drweil.com/drw/u/id/QAA358078> Cap5 [7]
343. Westbrook S., 2005. An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel. *NREL/SR-540-38983.* Cap2 [145]
344. Whatman Filters, www.whatman.com Cap4 [17]
345. Williams P.T., Andrews G.E., 1987. Diesel particulate emissions: the role of unburnt fuel in the organic fraction composition. *SAE paper* 870554. Cap3 [115]
346. Williams P.T., Bartle K.D., Andrews G.E., 1986. The relations between polyaromatic compounds in Diesel fuels and particulates. *Fuel* **65**, 1150-1158. Cap3 [114]
347. Williams P.T., Bartle K.D., Andrews G.E., 1987. The role of lubrication oil in Diesel particulate and particulate PAC emissions. *SAE paper* 872084. Cap3 [111]

348. Wörgetter M., 1991. Erprobung von biodiesel, biokraftstoffe für dieselmotoren. *Symposium No. 13982/68.236*. Cap3 [169]
349. Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Dunn R.O., Goering C.E., Briggs T.E., 1998. Low-Temperature Property and Engine Performance Evaluation of Ethyl and Isopropyl Esters of Tallow and Grease. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75(9)**, 1173-1178. Cap2 [46]
350. Wyatt V.T., Hess M.A., Dunn R.O., Foglia T.A., Hass M.J., Marmer W.N., 2005. Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **82**, 585-591. Cap2 [163]
Cap3 [95]
351. Yamane K., Ueta A., Shimamoto Y., 2004. Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine. *Int. Journal of Engine Research* **4**, 249-261. Cap2 [82]
Cap3 [44]
352. Yuan W., Hansen A.C., Tat M.E., Van Gerpen J.H., Tan Z., 2005. Spray, Ignition and Combustion Modeling of Biodiesel Fuels for Investigating NOx Emissions. *Transactions of the ASAE* **48(3)**, 933-939. Cap3 [68]
353. Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2003. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modelling. *Transactions of the ASAE* **46(6)**, 1487-1493. Cap2 [21]
Cap3 [57]
354. Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2004. The Specific Gravity of Biodiesel Fuels And Their Blends With Diesel Fuel. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Manuscript EE 04 004 VI*, 1-11. Cap2 [6]
Cap6 [7]
355. Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., 2005. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel* **84**, 943-950. Cap2 [70]
356. Yücesu H.S., İlkiliç C., 2006. Effect of Cotton Seed Oil Methyl Ester on the Performance and Exhaust Emission of a Diesel Engine. *Energy Sources, Part A* **28**, 389-398. Cap2 [81]
Cap3 [11]
357. Zhang Y., Van Gerpen J.H., 1996. Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine. *SAE paper 960765*. Cap2 [168]
Cap3 [51]
358. Zheng D., Hanna M.A., 1996. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Journal Series Number 11010 of the university of Nebraska Agricultural Research Division*. Disponible on line en: www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960101_gen-224.pdf Cap2 [24]

<i>A. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS.....</i>	<i>319</i>
A.1. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN NÚMERO DE PARTÍCULAS.	319
A.2. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN VOLUMEN DE PARTÍCULAS.	
.....	321
A.3. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN MASA DE PARTÍCULAS.....	324

A. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS.

A.1. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN NÚMERO DE PARTÍCULAS.

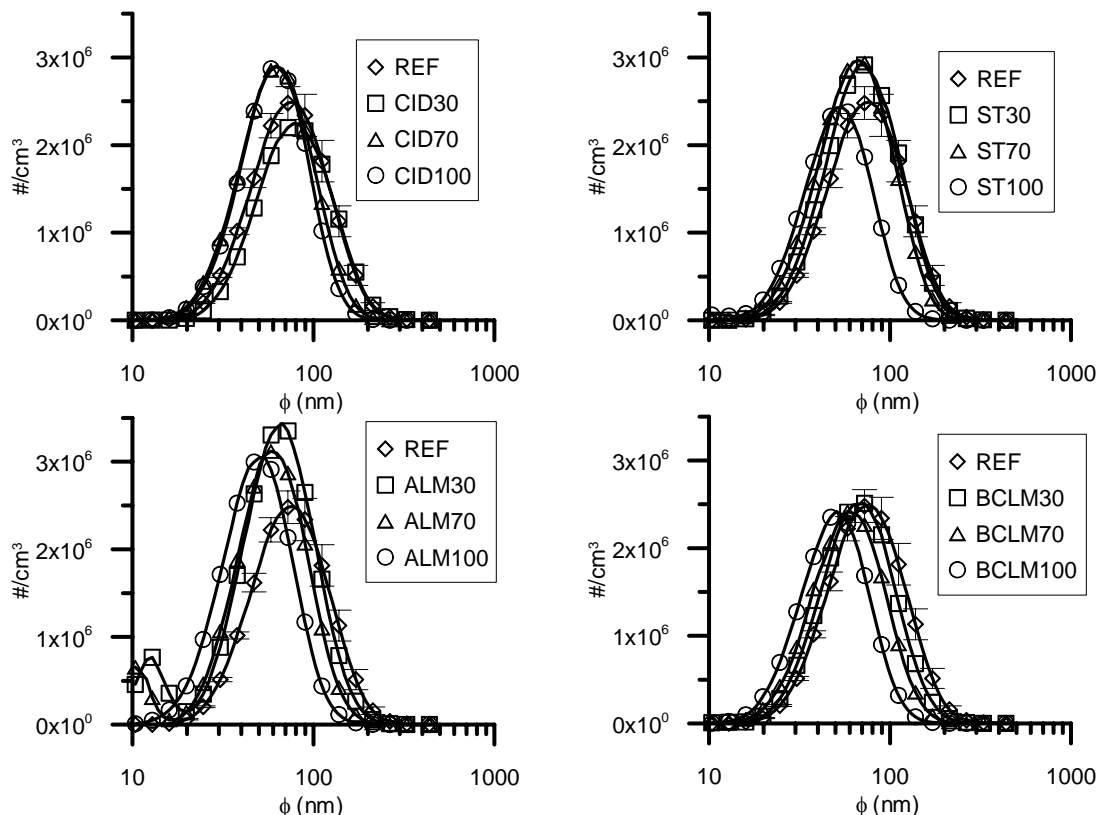


Figura A.1. Distribución de número de partículas en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

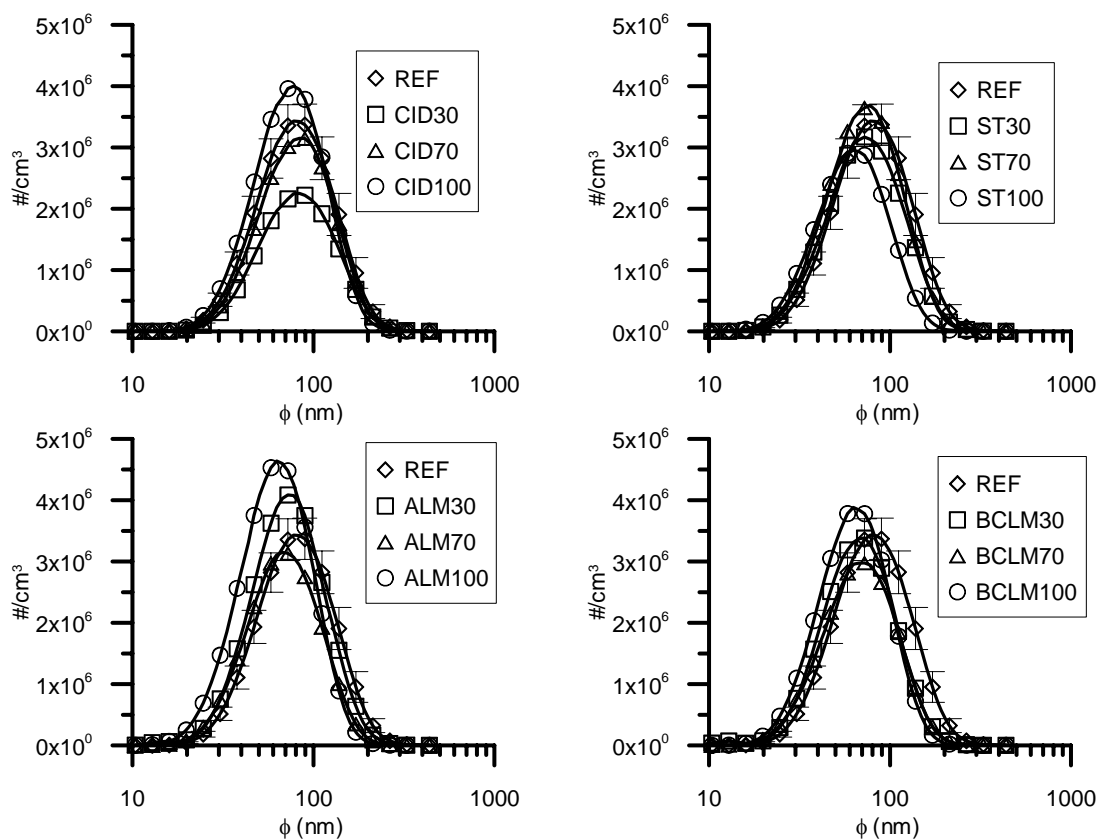


Figura A.2. Distribución de número de partículas en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

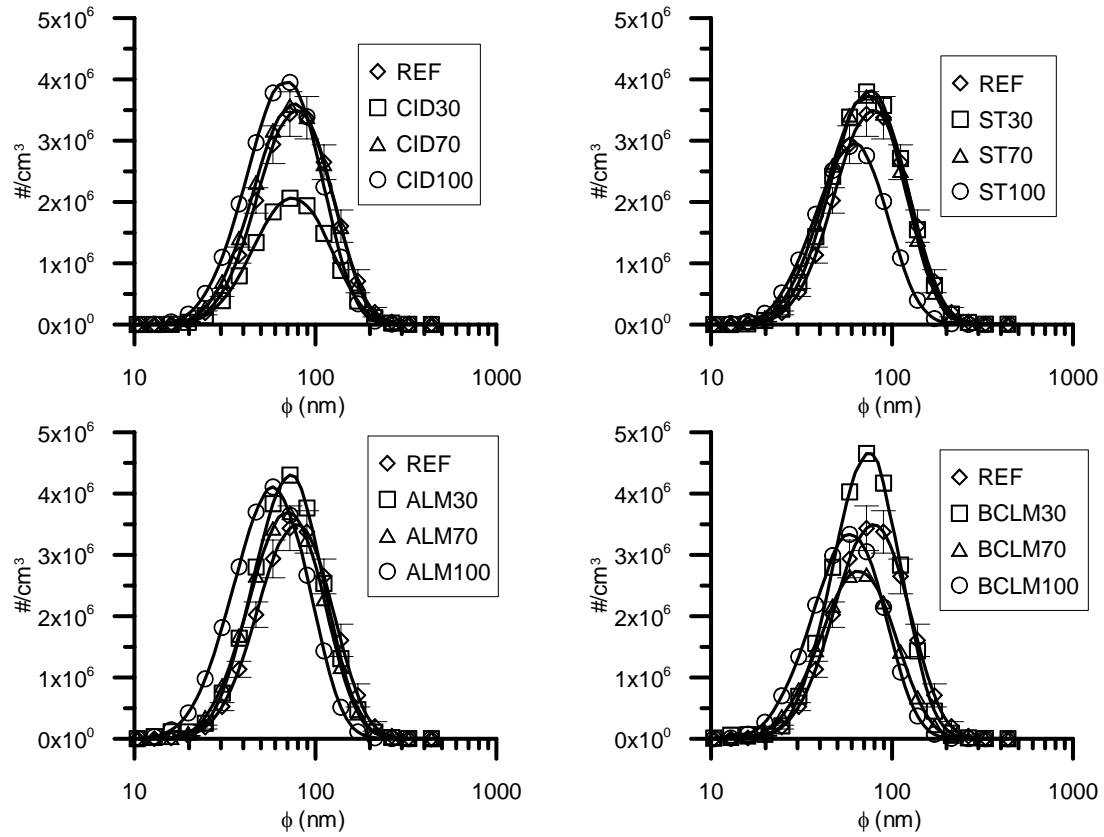


Figura A.3. Distribución de número de partículas en el modo G ($p_{me} = 3.17$ bar).

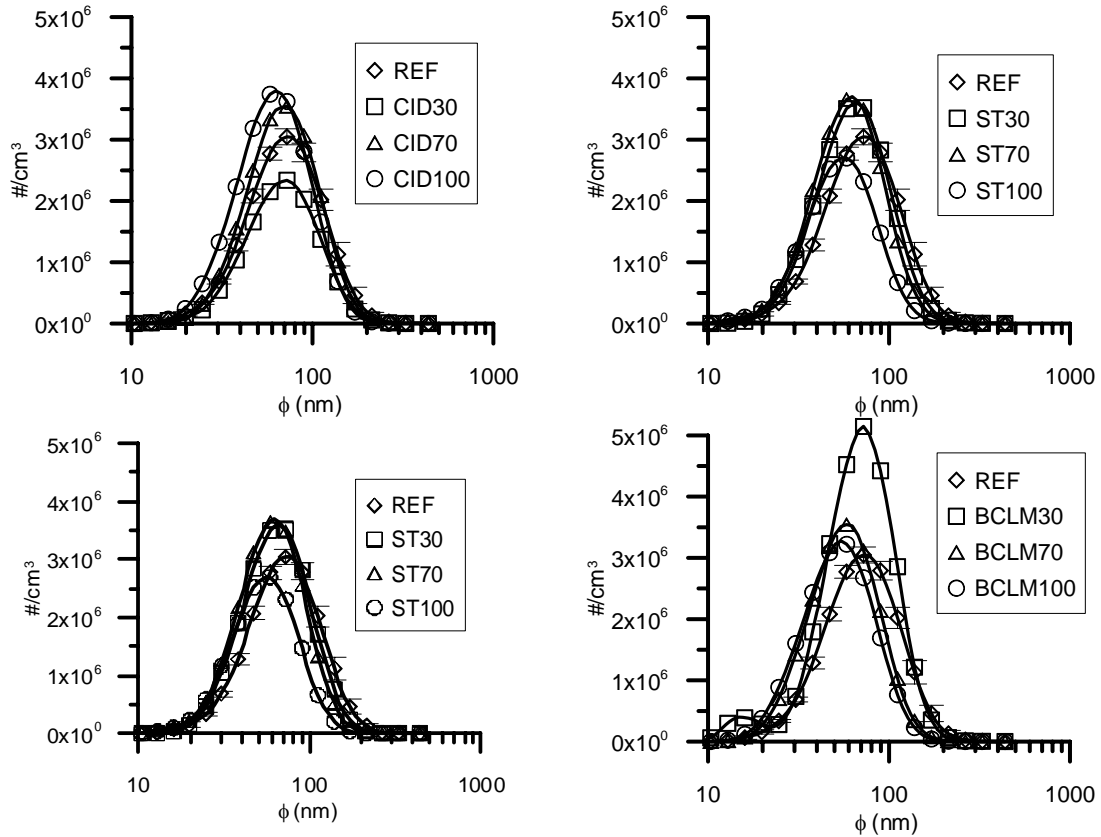


Figura A.4. Distribución de número de partículas en el modo G' ($p_{me} = 4.44$ bar).

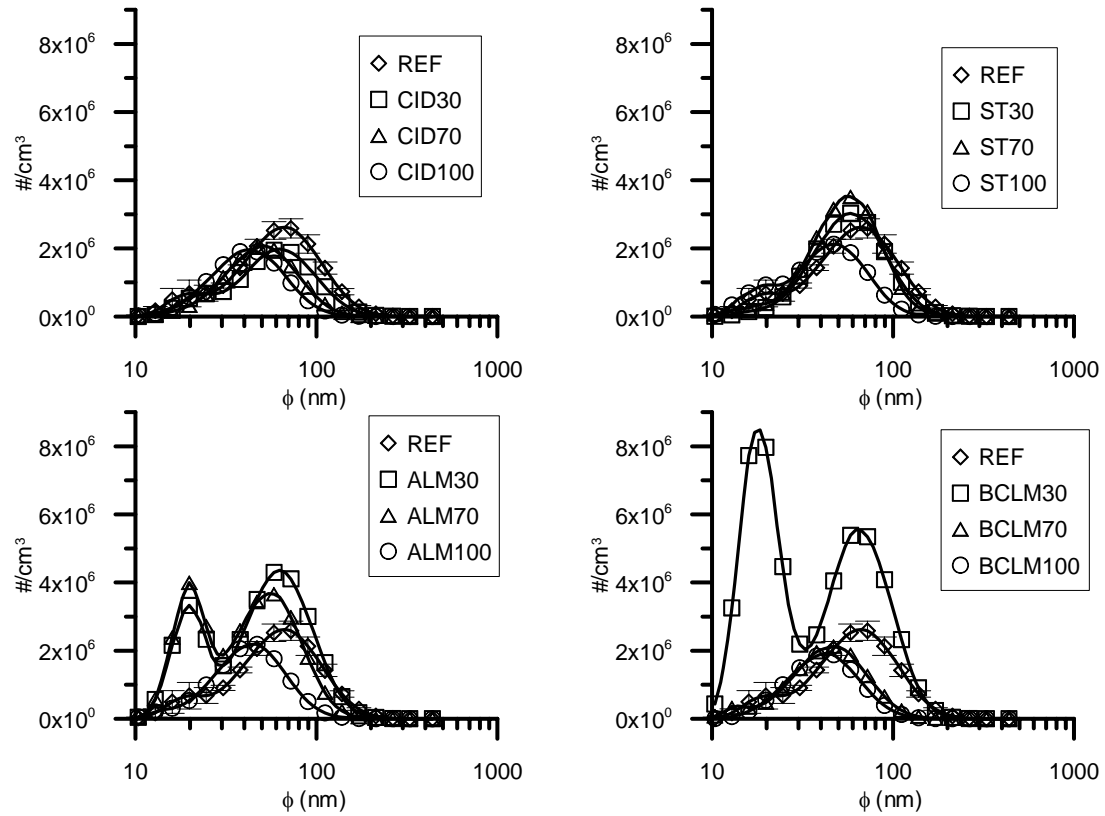


Figura A.5. Distribución de número de partículas en el modo H ($p_{me} = 6.34$ bar).

A.2. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN VOLUMEN DE PARTÍCULAS.

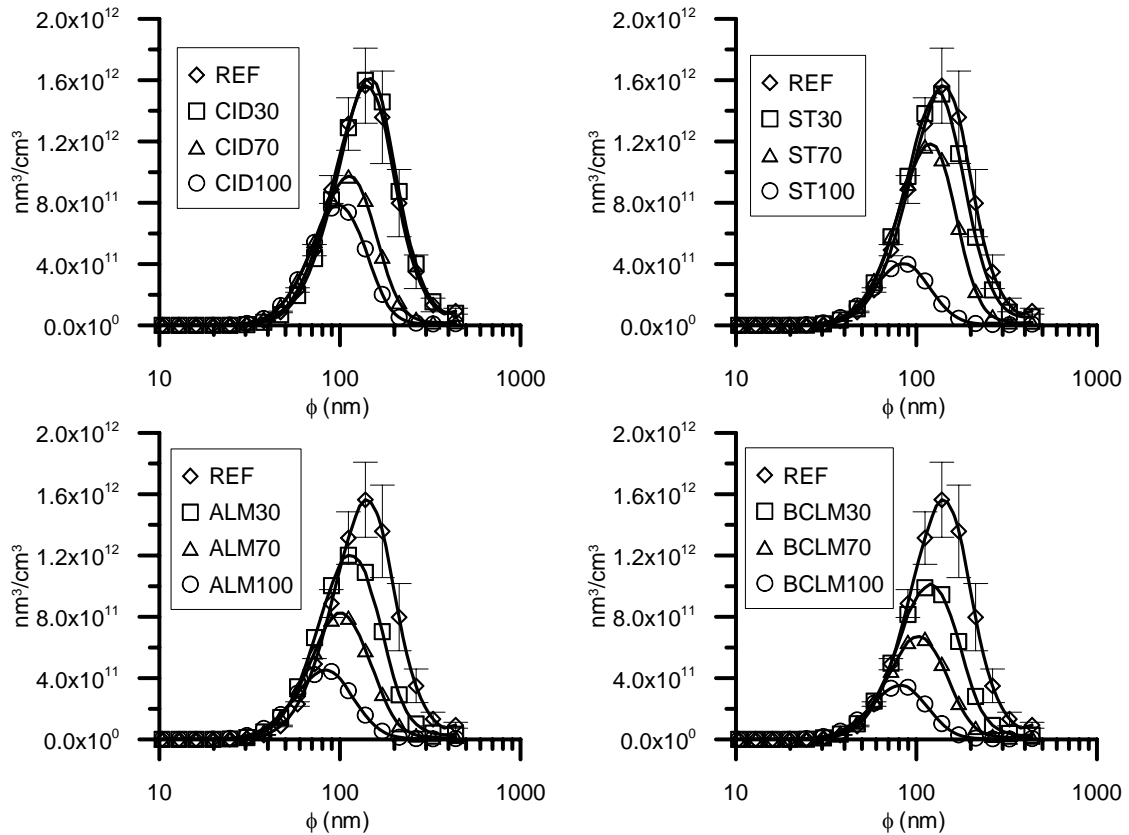


Figura A.6. Distribución de volumen de partículas en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

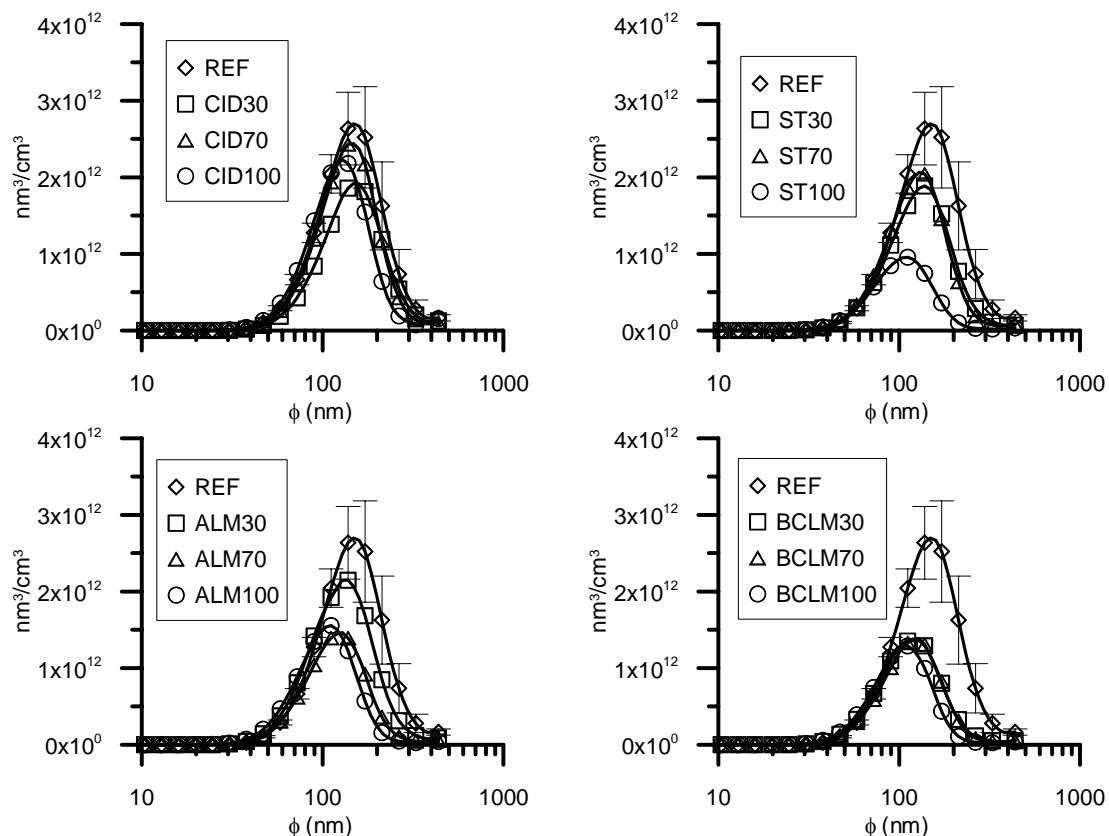


Figura A.7. Distribución de volumen de partículas en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

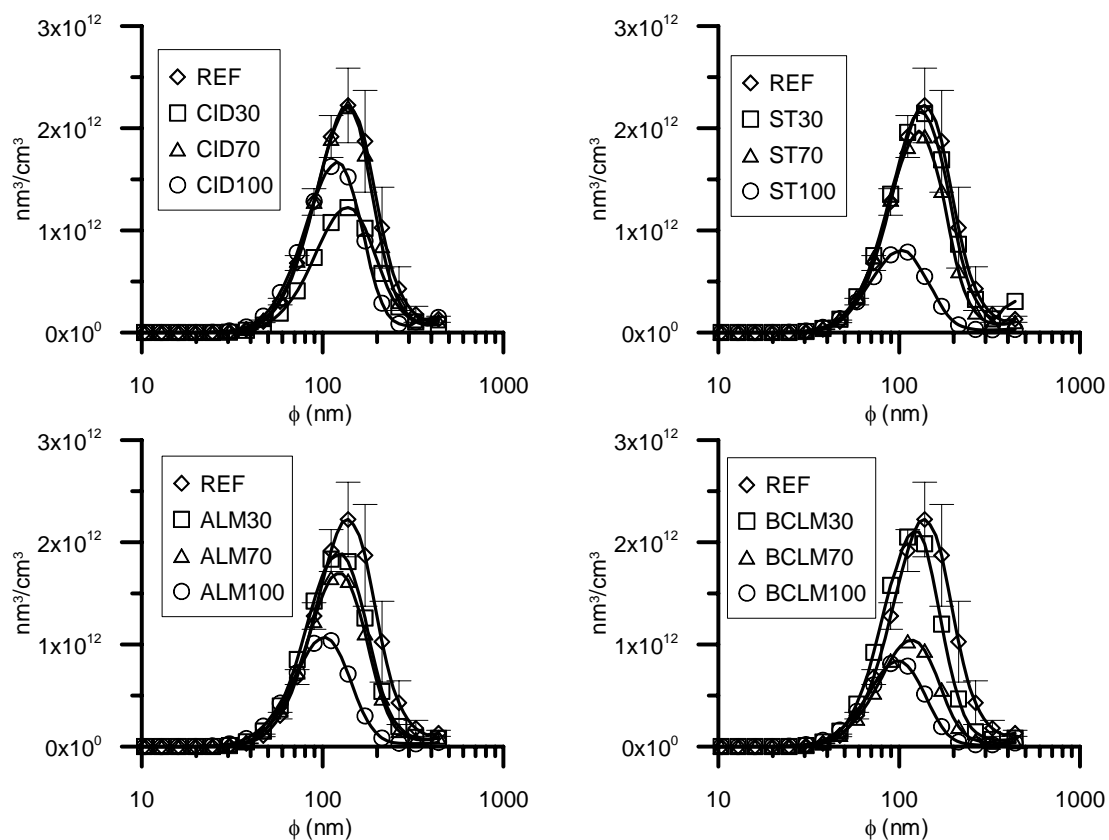


Figura A.8. Distribución de volumen de partículas en el modo G ($p_{me} = 3.17$ bar).

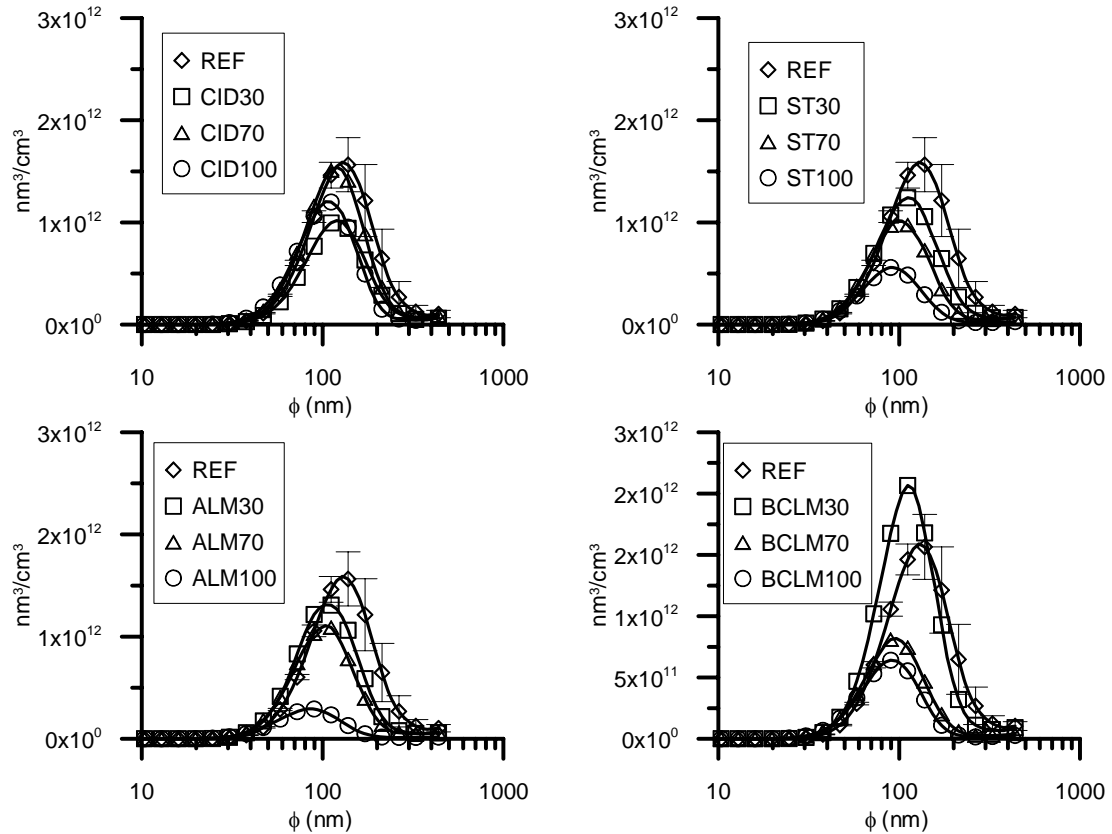


Figura A.9. Distribución de volumen de partículas en el modo G' ($p_{me} = 4.44$ bar).

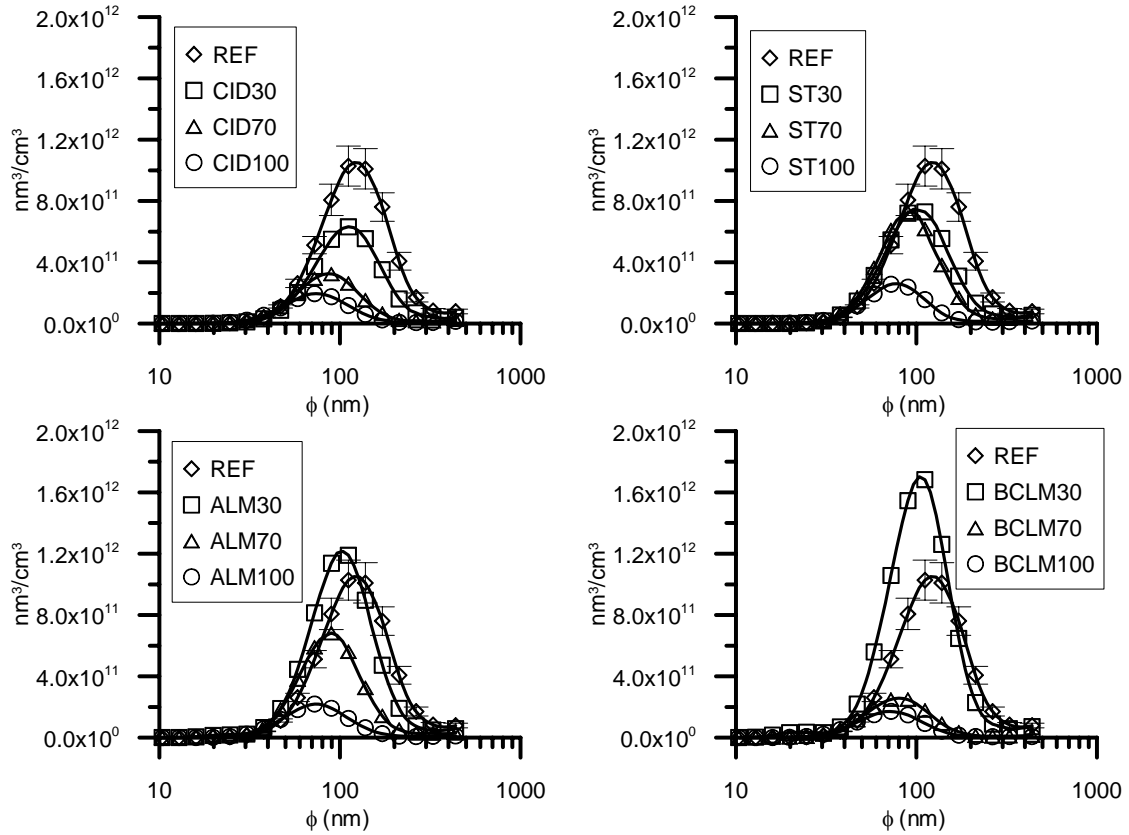


Figura A.10. Distribución de volumen de partículas en el modo H ($p_{me} = 6.34$ bar).

A.3. DISTRIBUCIONES EXPRESADAS EN MASA DE PARTÍCULAS.

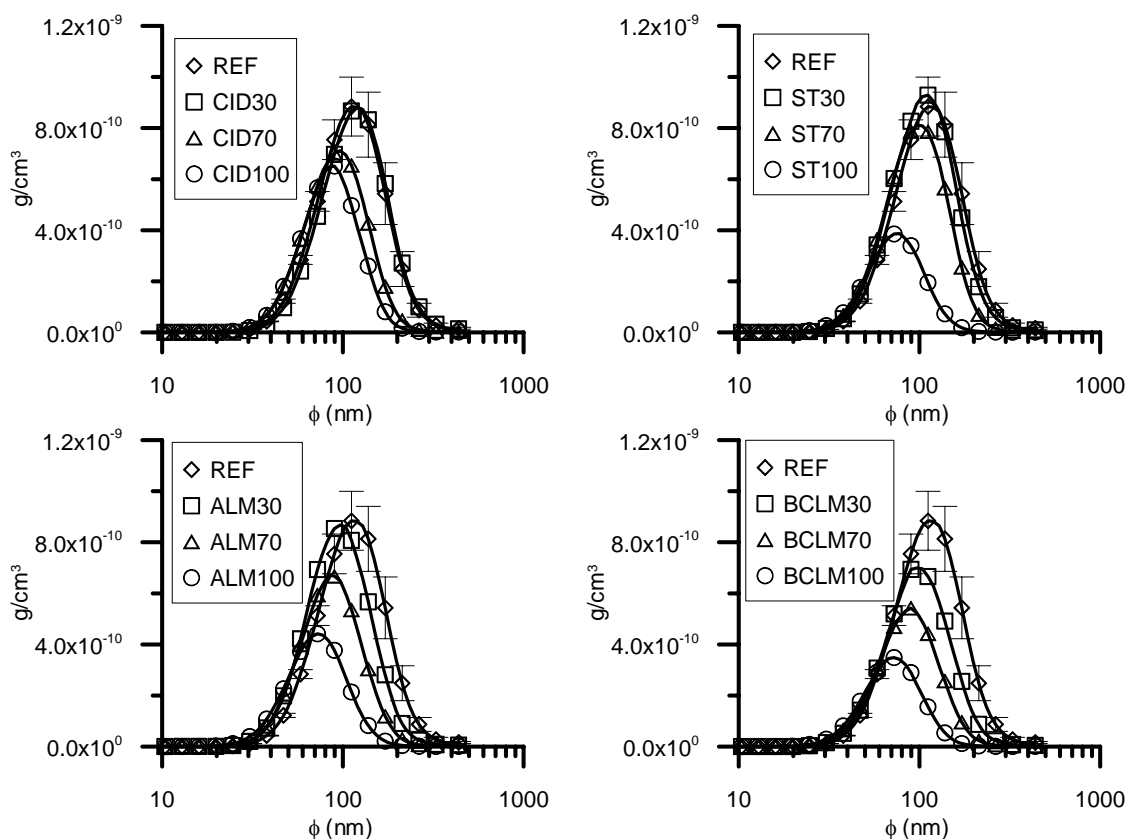


Figura A.11. Distribución de masa de partículas en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

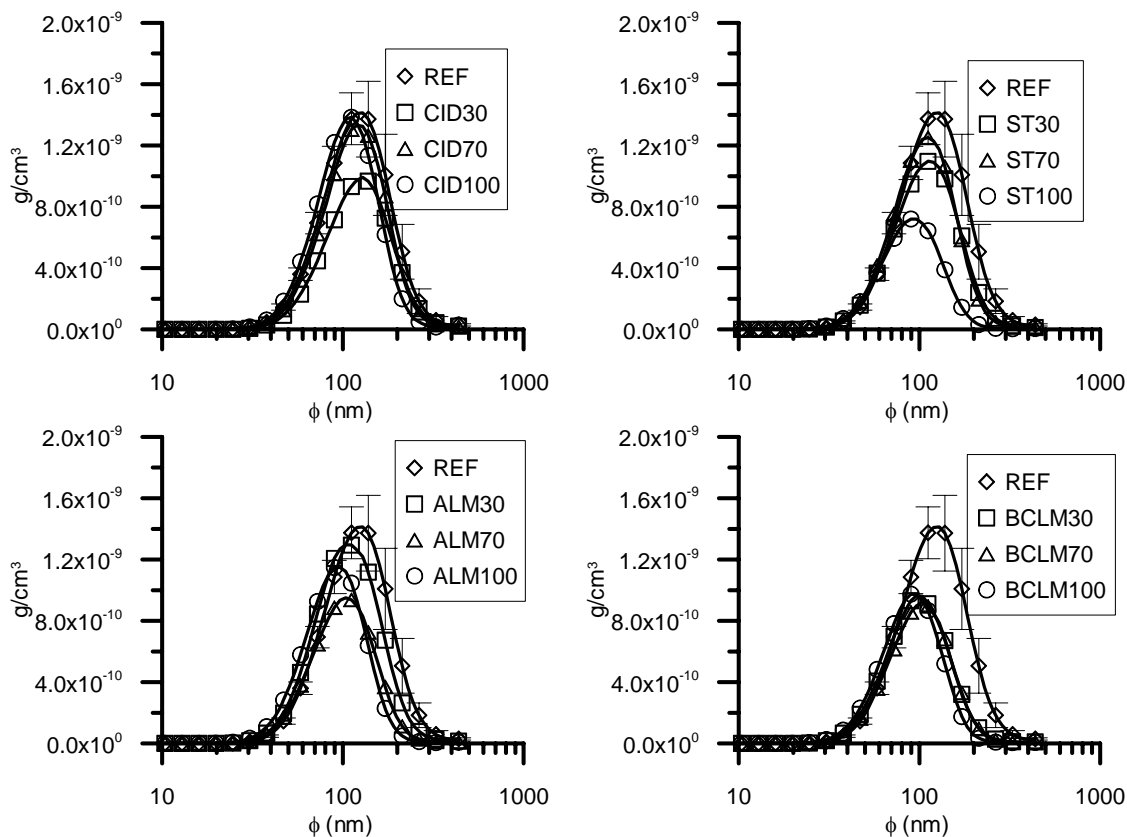


Figura A.12. Distribución de masa de partículas en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

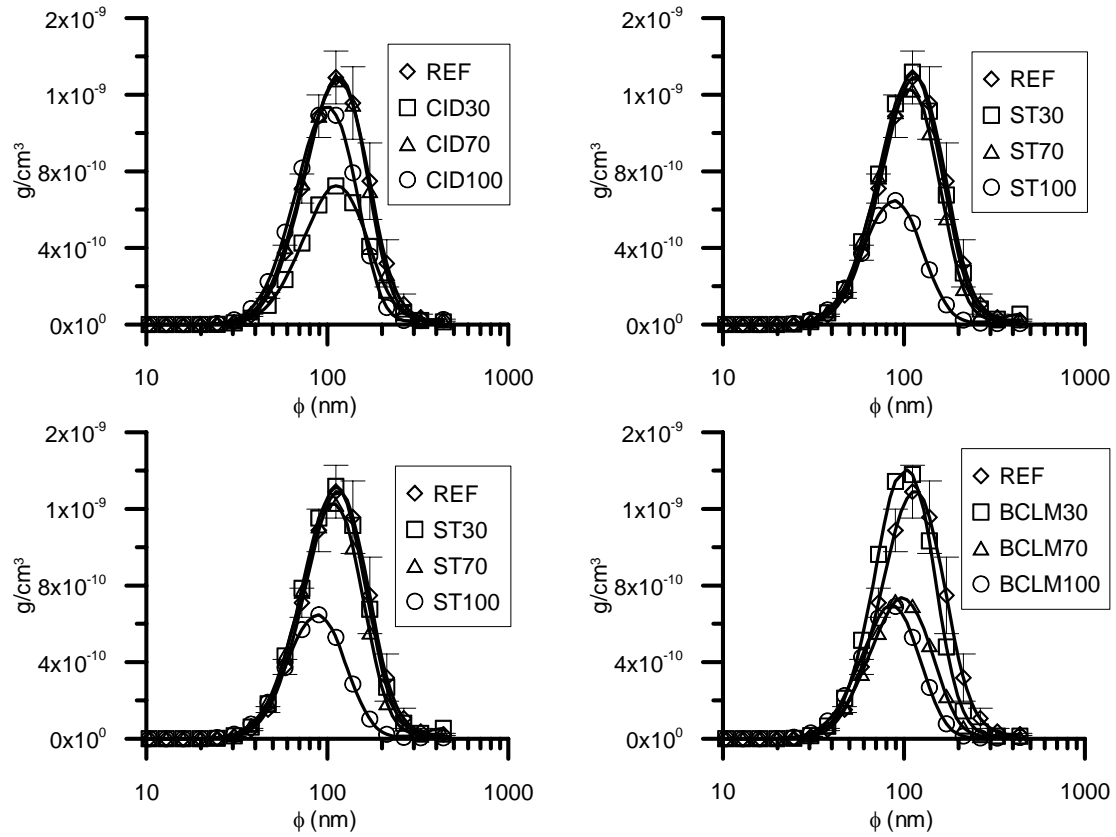


Figura A.13. Distribución de masa de partículas en el modo G ($pme = 3.17$ bar).

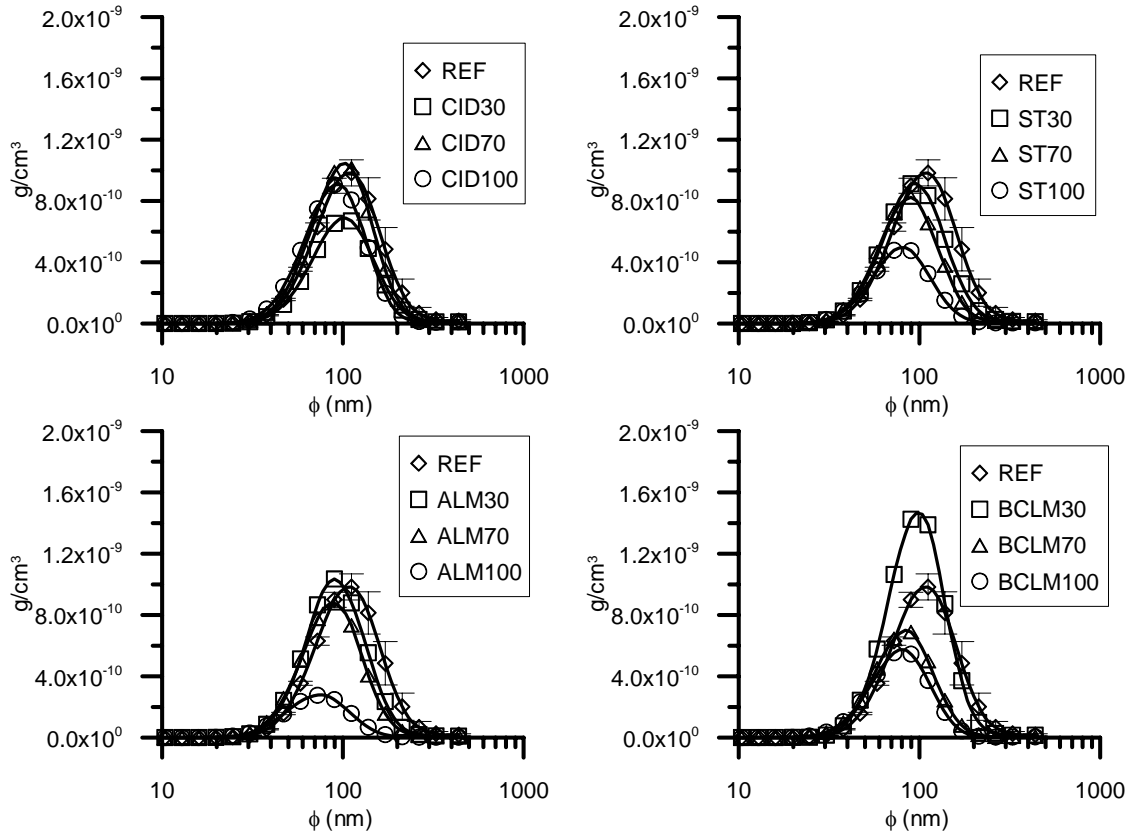


Figura A.14. Distribución de masa de partículas en el modo G' ($pme = 4.44$ bar).

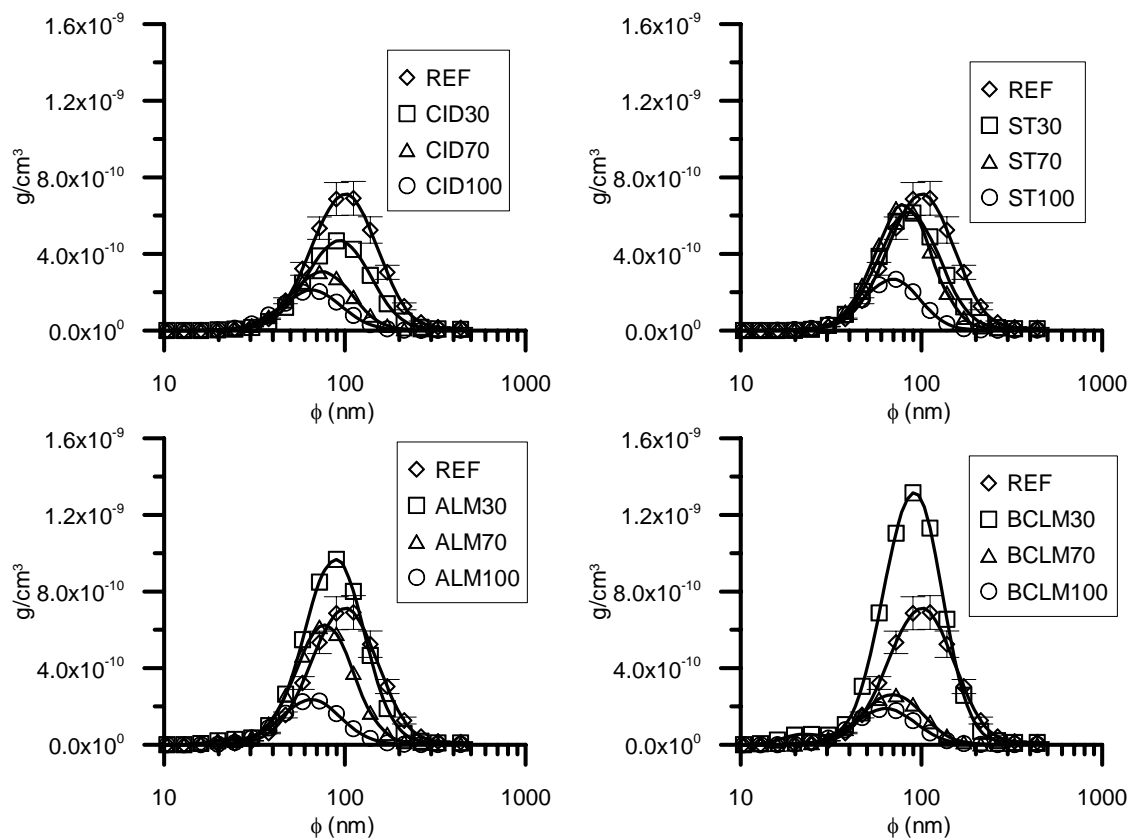


Figura A.15. Distribución de masa de partículas en el modo H ($pme = 6.34$ bar).

<i>B. RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO DE LA COMBUSTIÓN.....</i>	<i>328</i>
B.1. PRESIÓN EN CÁMARA.....	328
B.2. TEMPERATURA MEDIA EN CÁMARA.....	330
B.3. DERIVADA DEL CALOR LIBERADO (DQL).....	333
B.4. CALOR LIBERADO (QL).	335

B. RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO DE LA COMBUSTIÓN.

B.1. PRESIÓN EN CÁMARA.

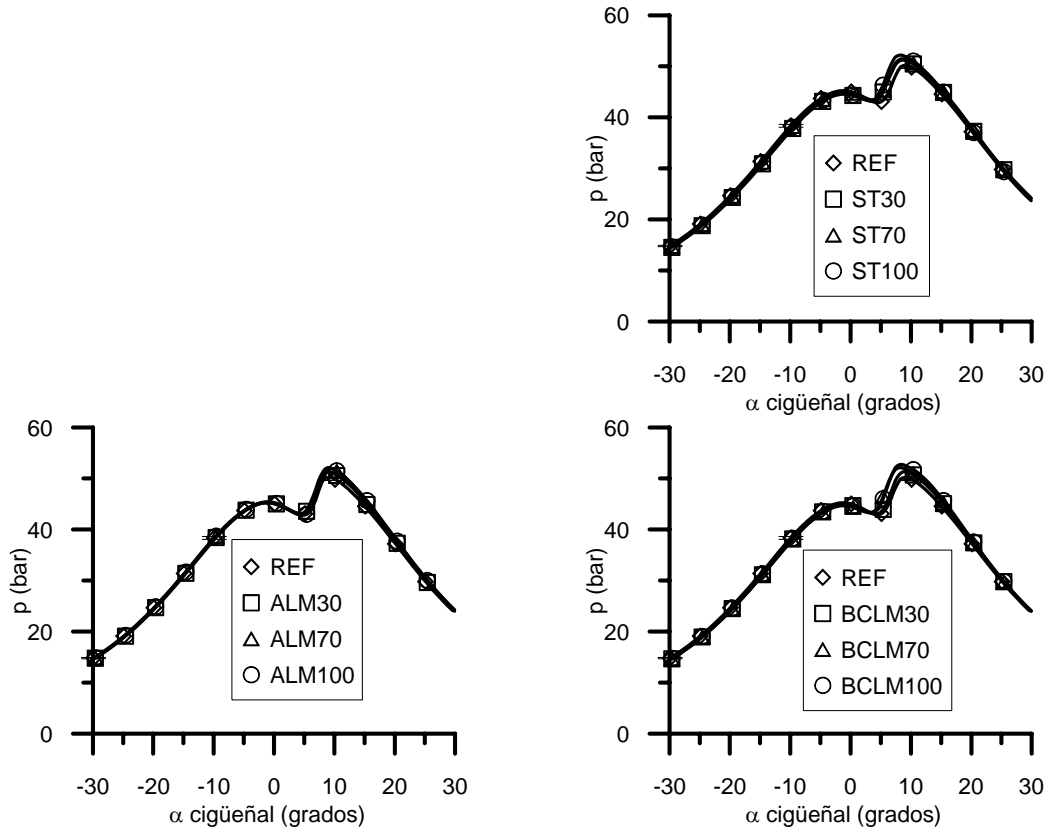


Figura B.1. Presión en cámara en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

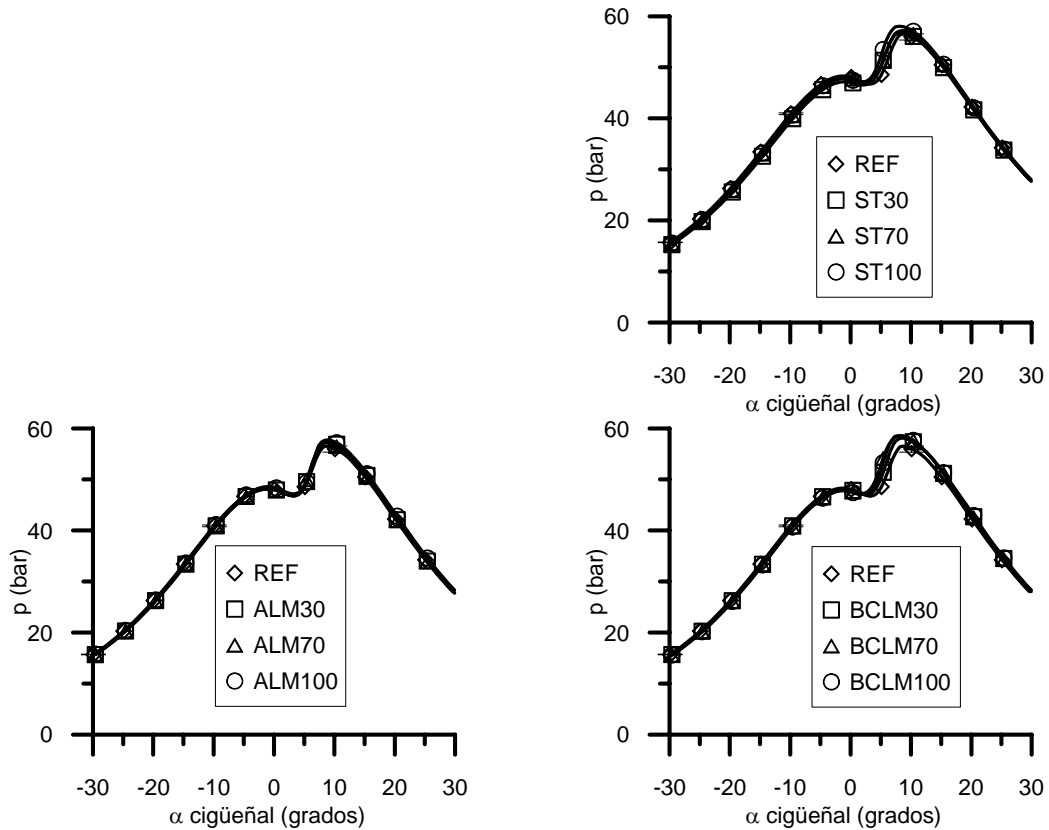


Figura B.2. Presión en cámara en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

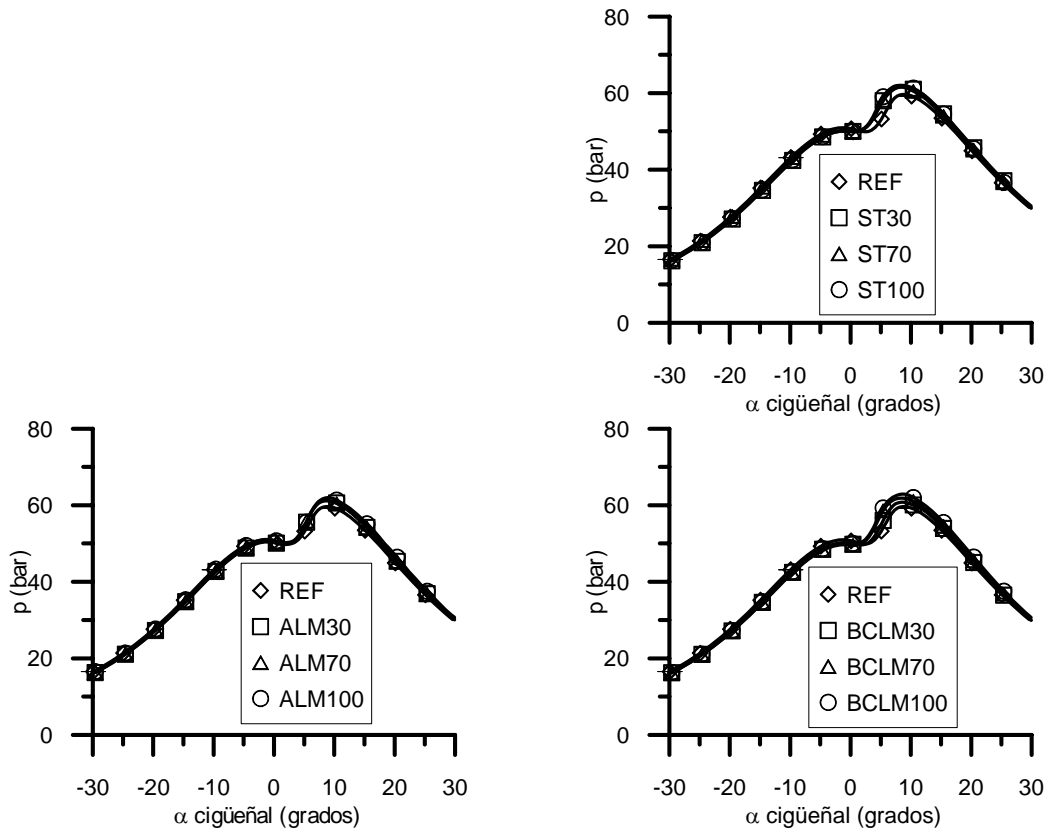


Figura B.3. Presión en cámara en el modo G ($p_{me} = 3.17$ bar).

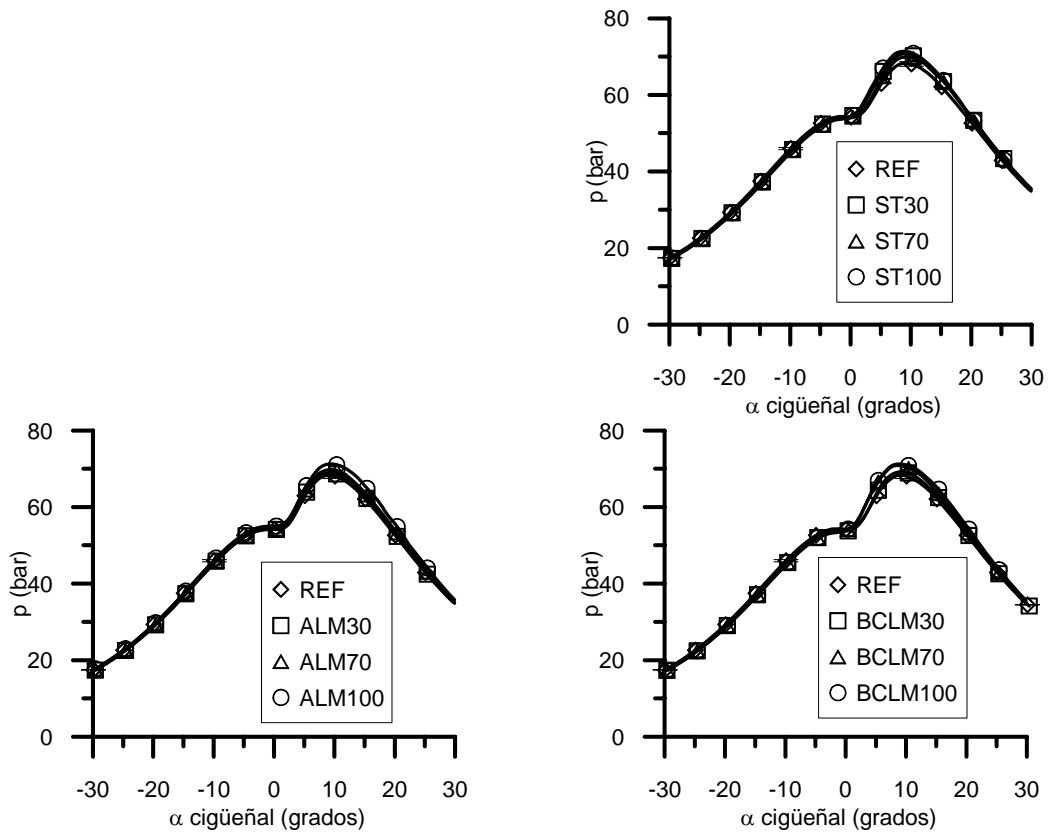


Figura B.4. Presión en cámara en el modo G' ($p_{me} = 4.44$ bar).

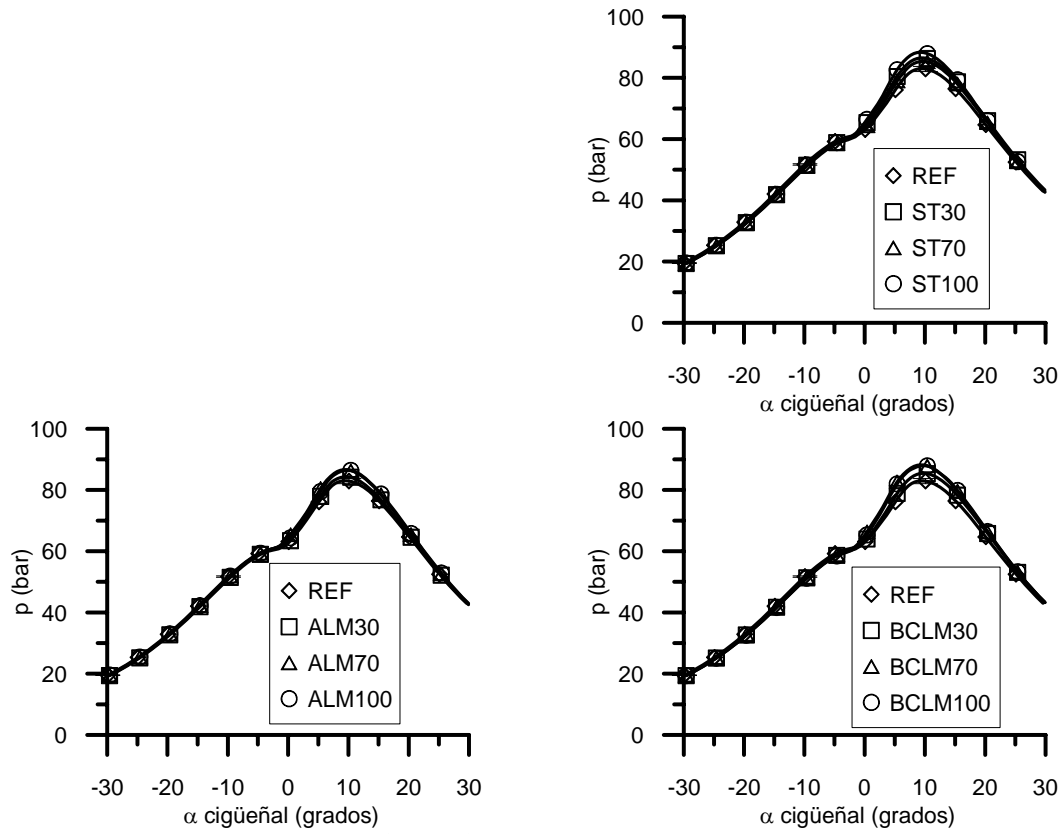


Figura B.5. Presión en cámara en el modo H ($p_{me} = 6.34$ bar).

B.2. TEMPERATURA MEDIA EN CÁMARA.

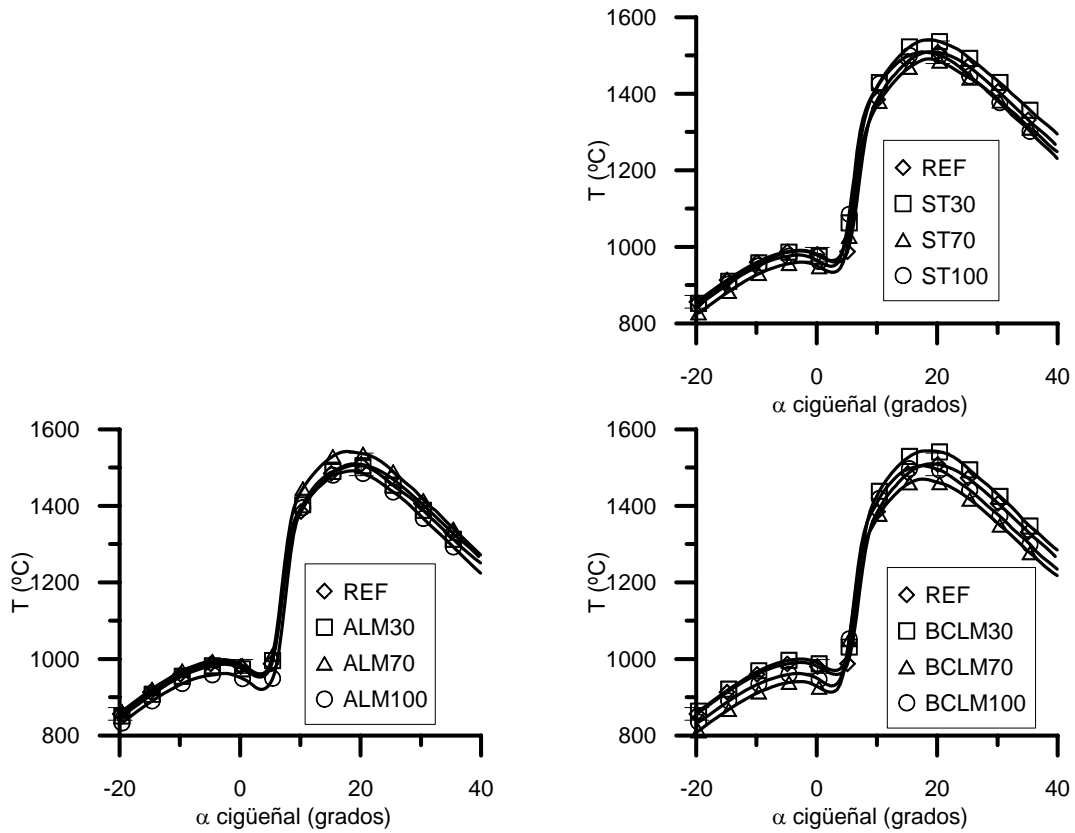


Figura B.6. Temperatura media en cámara en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

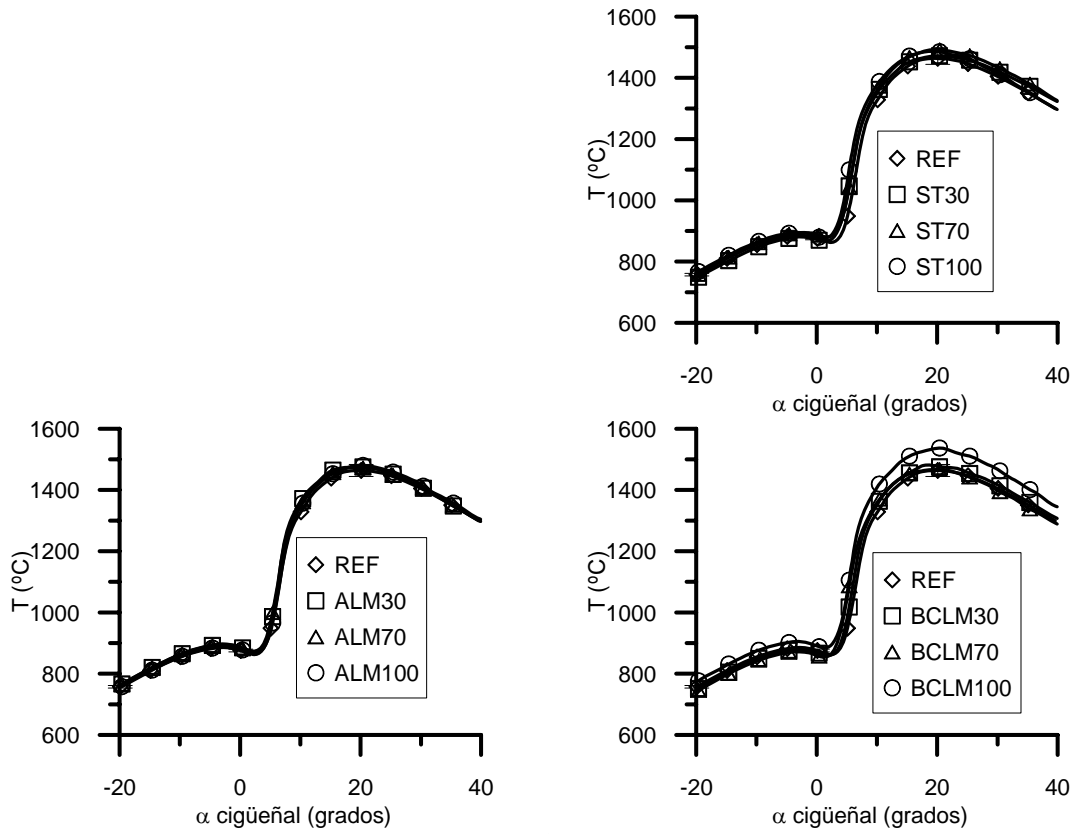


Figura B.7. Temperatura media en cámara en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

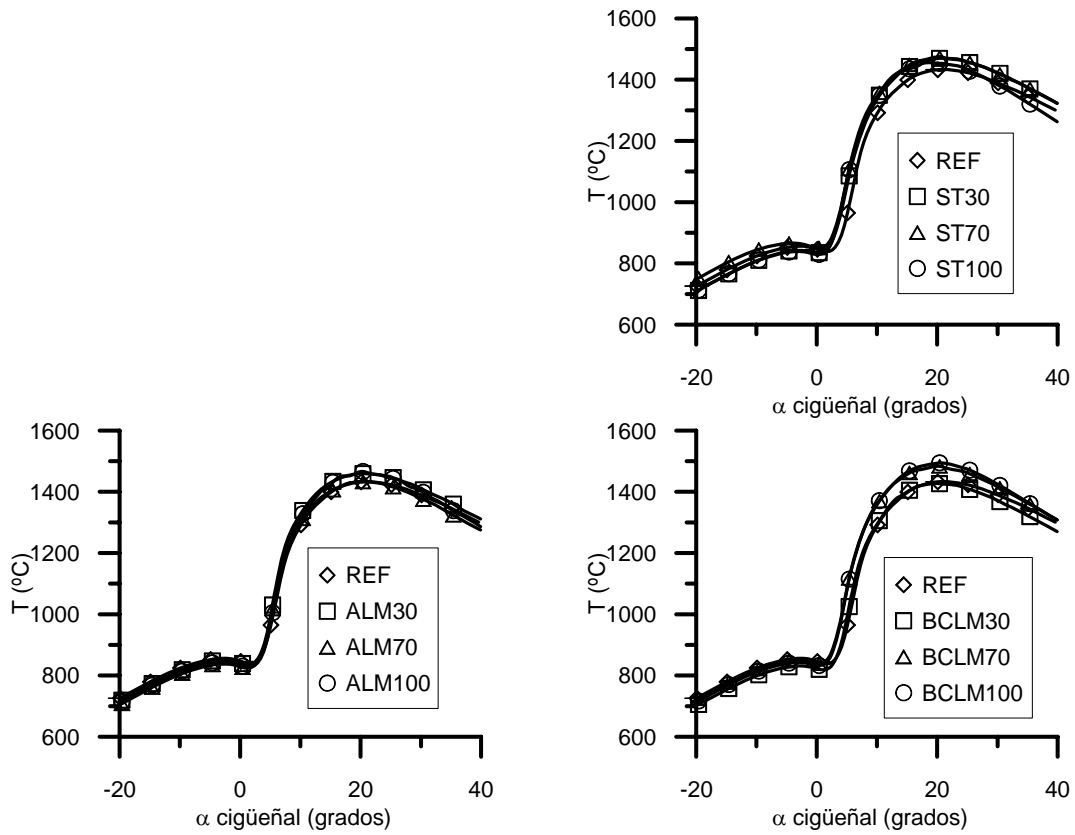


Figura B.8. Temperatura media en cámara en el modo G ($p_{me} = 3.17$ bar).

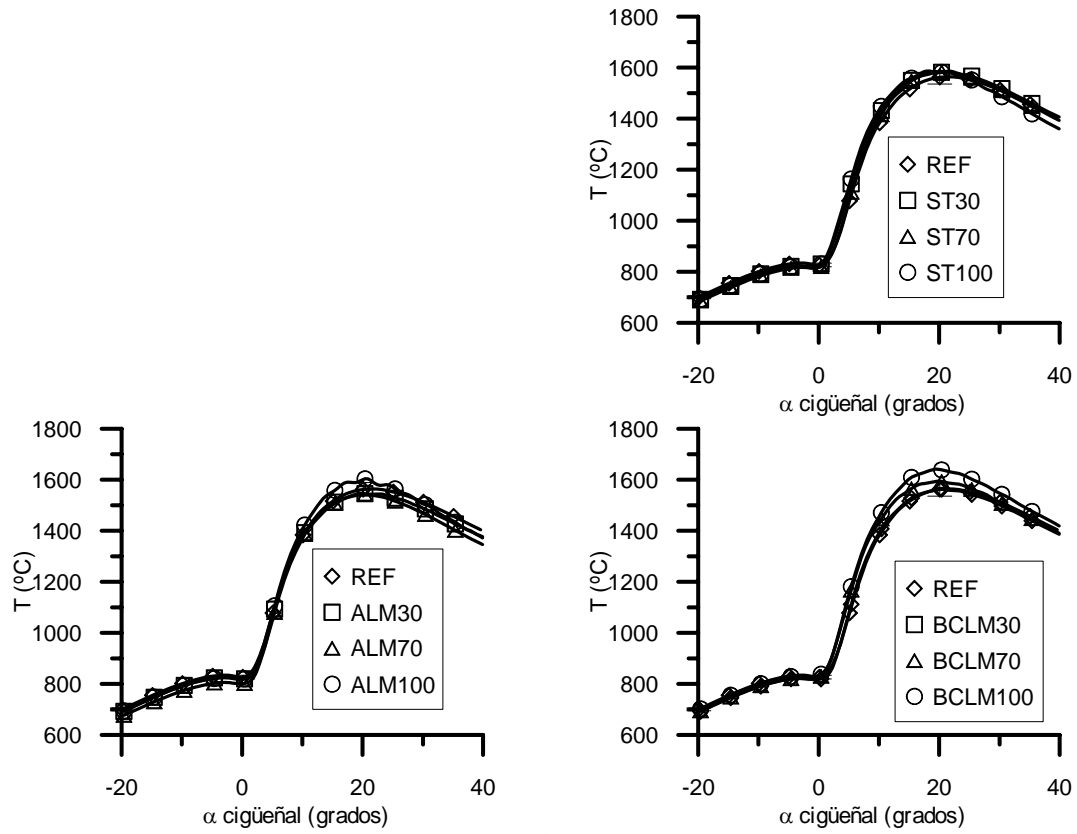


Figura B.9. Temperatura media en cámara en el modo G' ($p_{me} = 4.44$ bar).

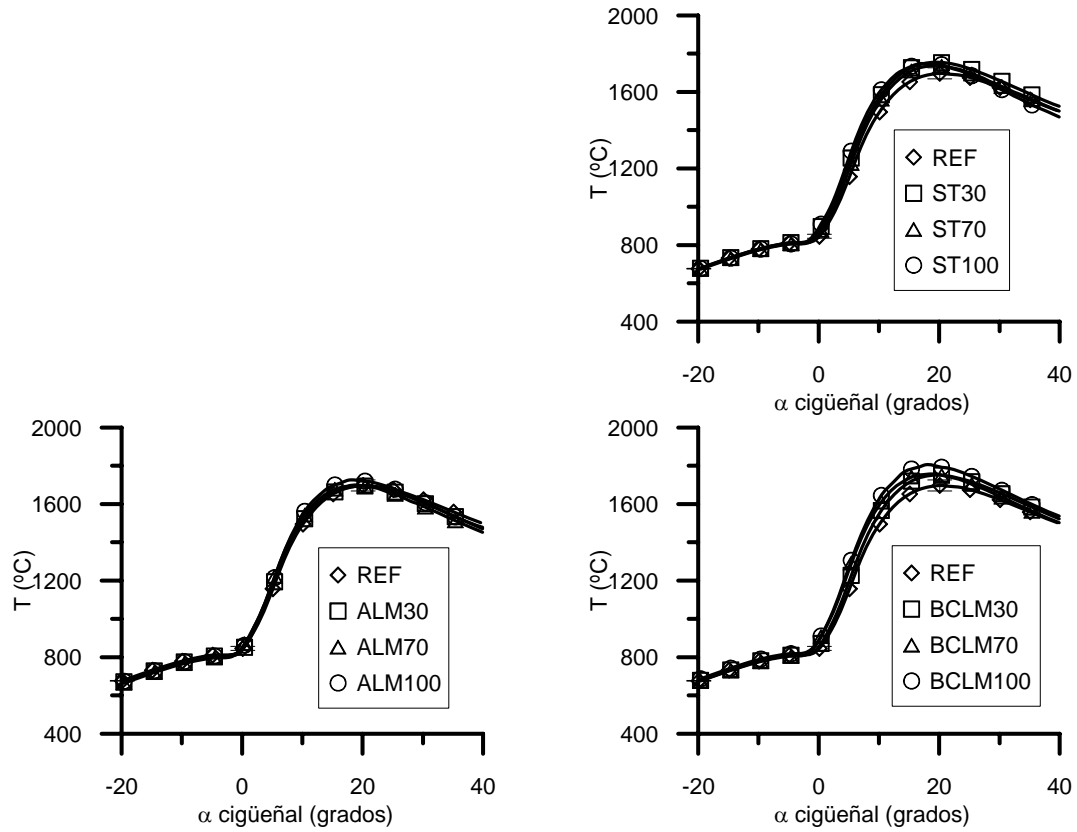


Figura B.10. Temperatura media en cámara en el modo H ($p_{me} = 6.34$ bar).

B.3. DERIVADA DEL CALOR LIBERADO (DQL).

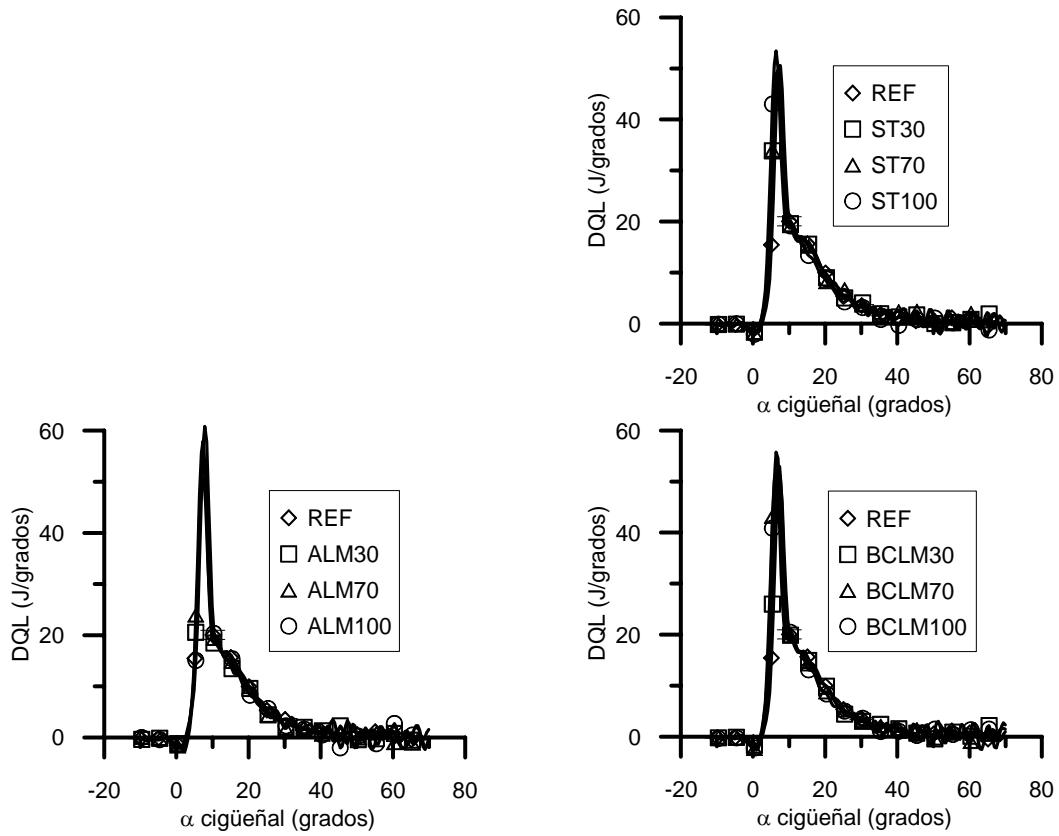


Figura B.11. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

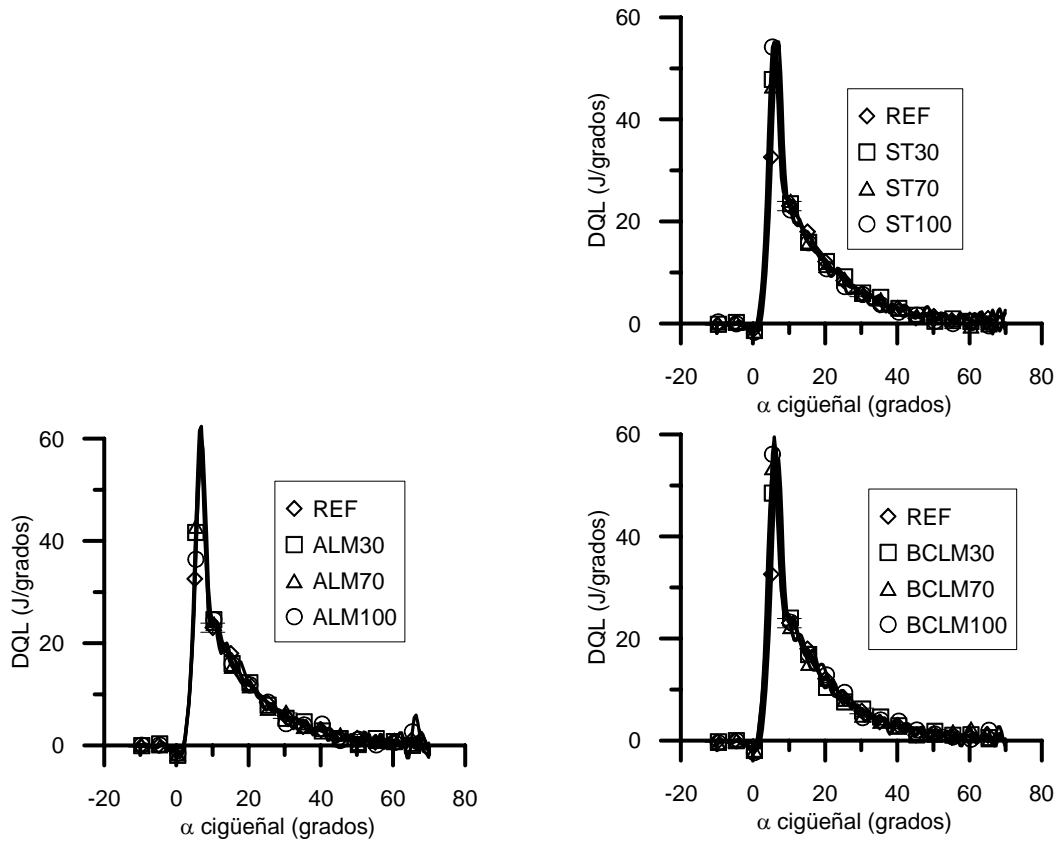


Figura B.12. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

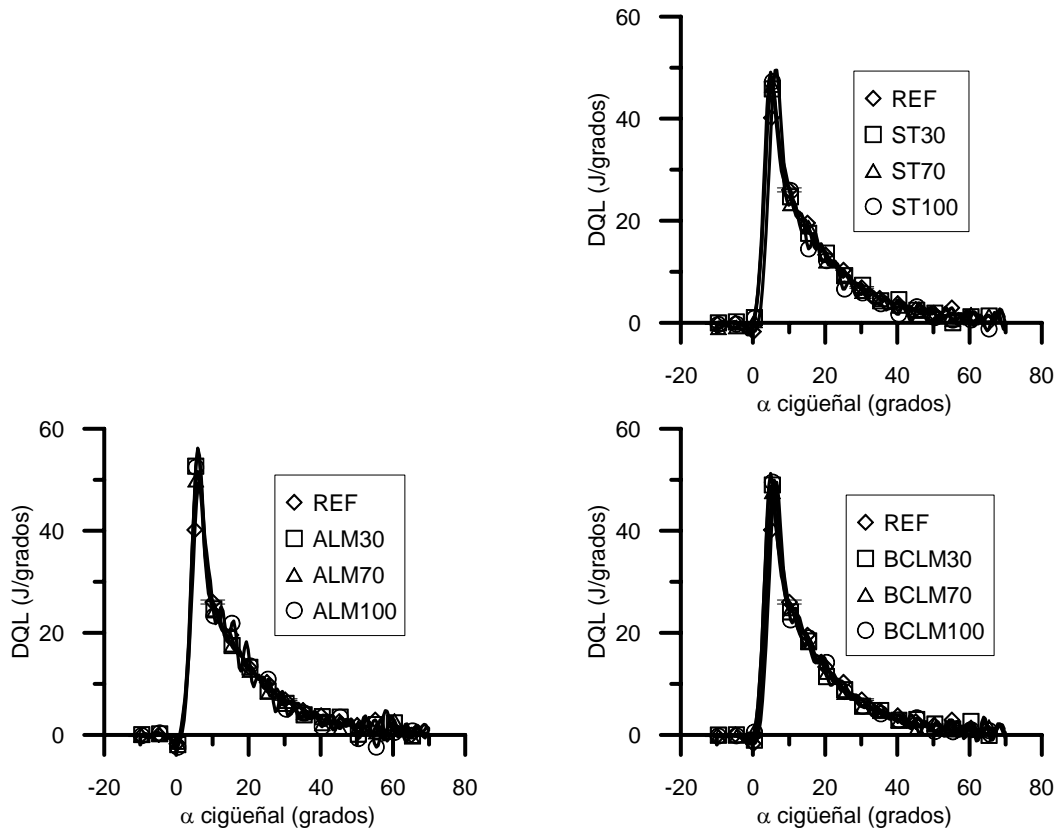


Figura B.13. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo G ($p_{me} = 3.17$ bar).

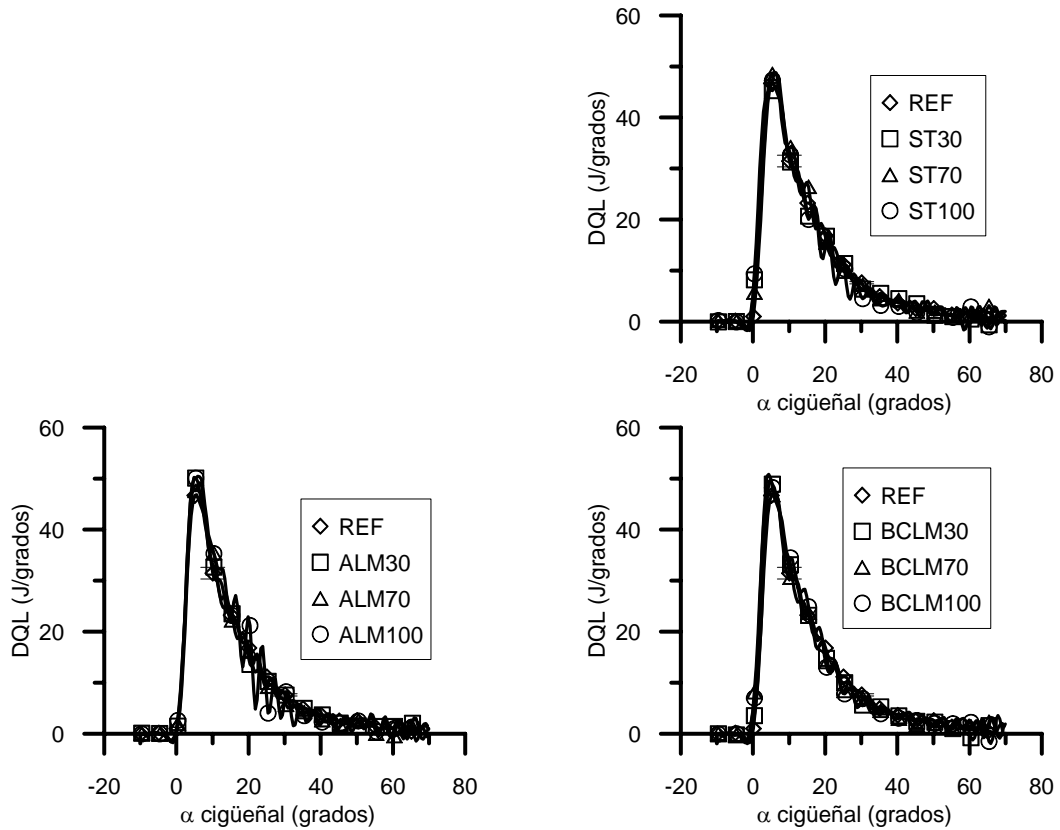


Figura B.14. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo G' ($p_{me} = 4.44$ bar).

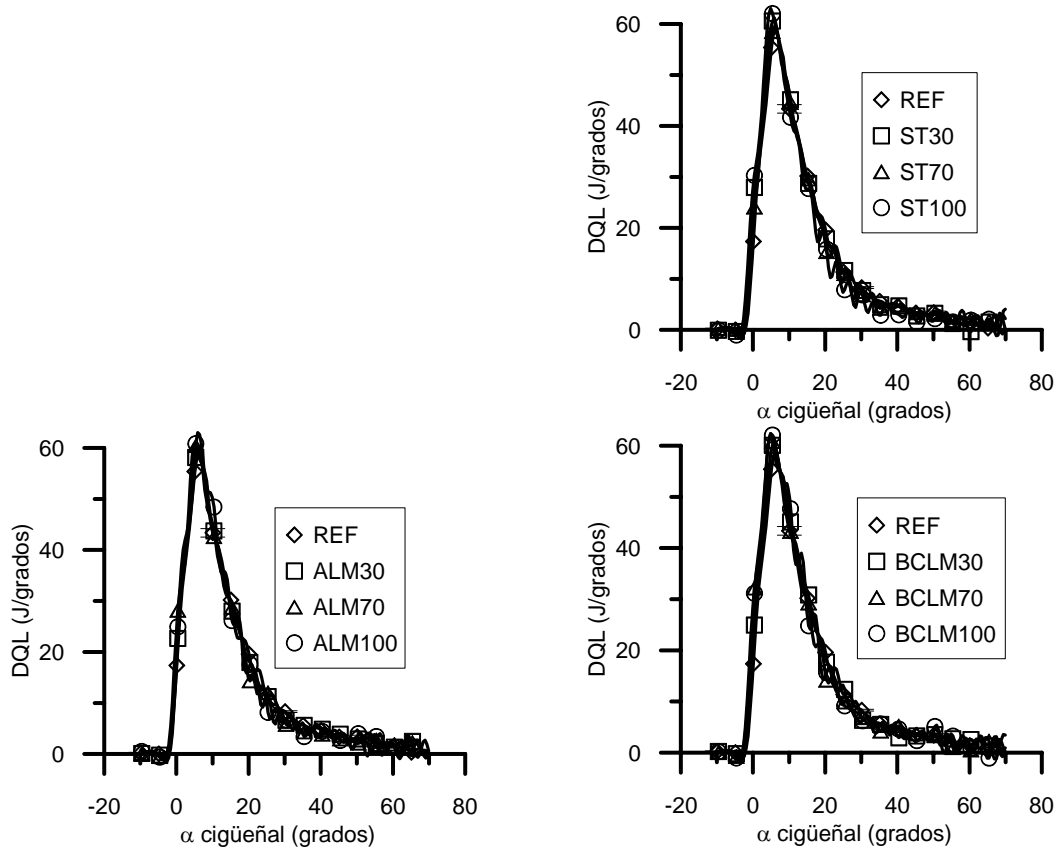


Figura B.15. Derivada del calor liberado (DQL) en el modo H ($p_{me} = 6.34$ bar).

B.4. CALOR LIBERADO (QL).

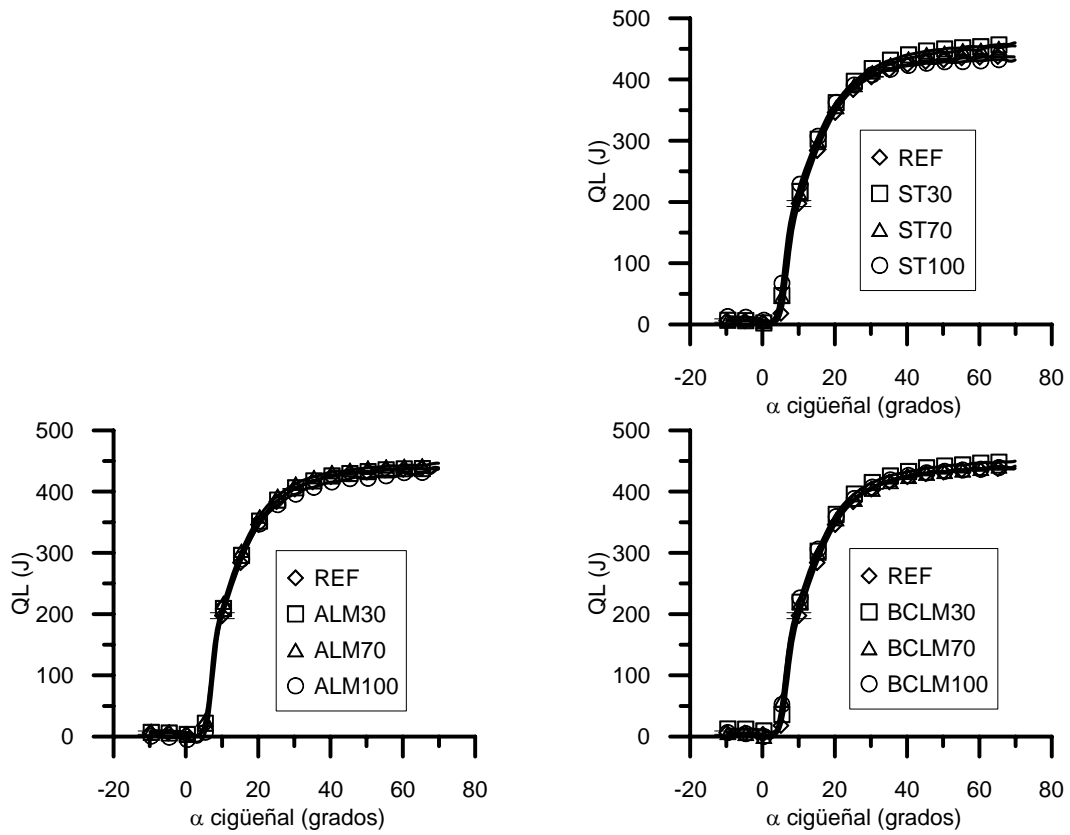


Figura B.16. Calor liberado (QL) en el modo C' ($p_{me} = 1.50$ bar).

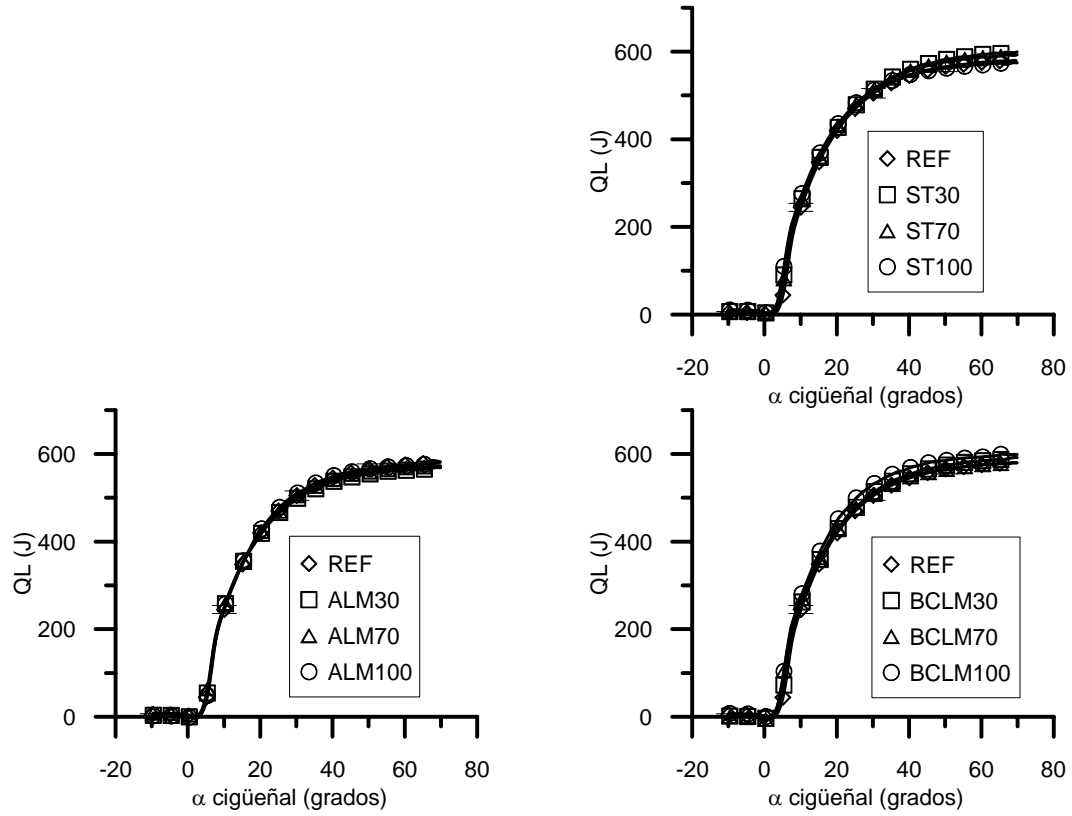


Figura B.17. Calor liberado (QL) en el modo F ($p_{me} = 2.65$ bar).

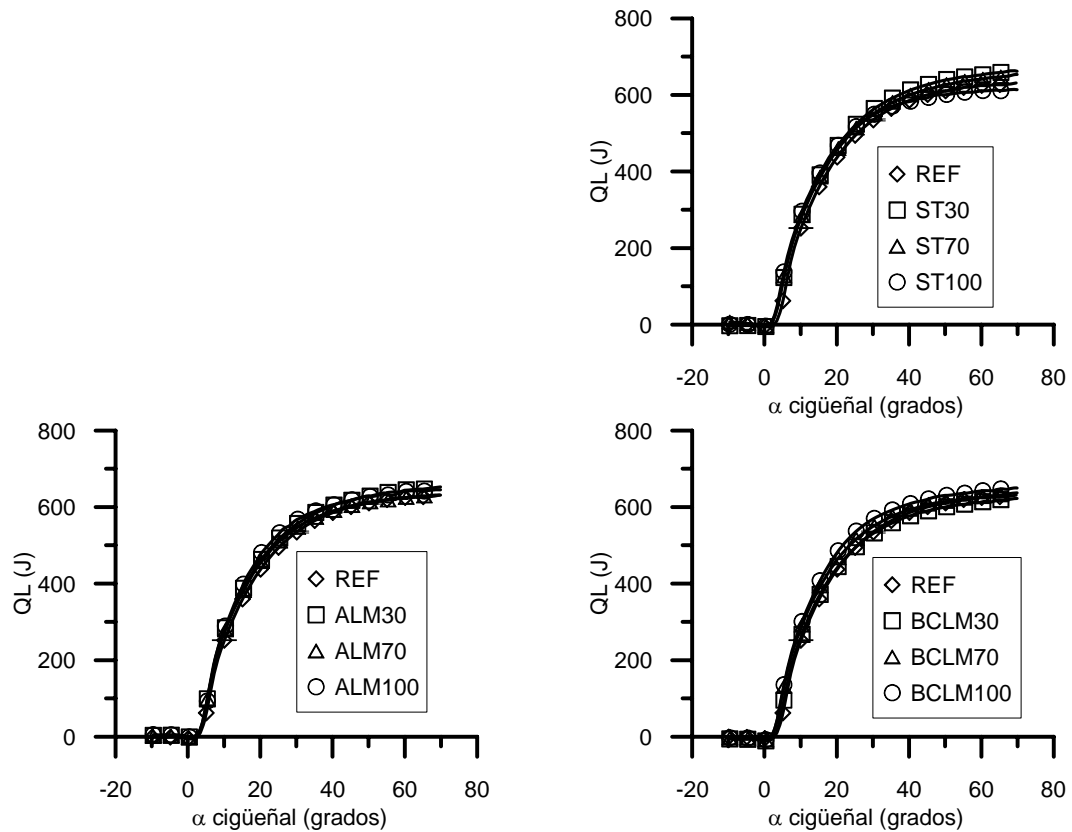


Figura B.18. Calor liberado (QL) en el modo G ($p_{me} = 3.17$ bar).

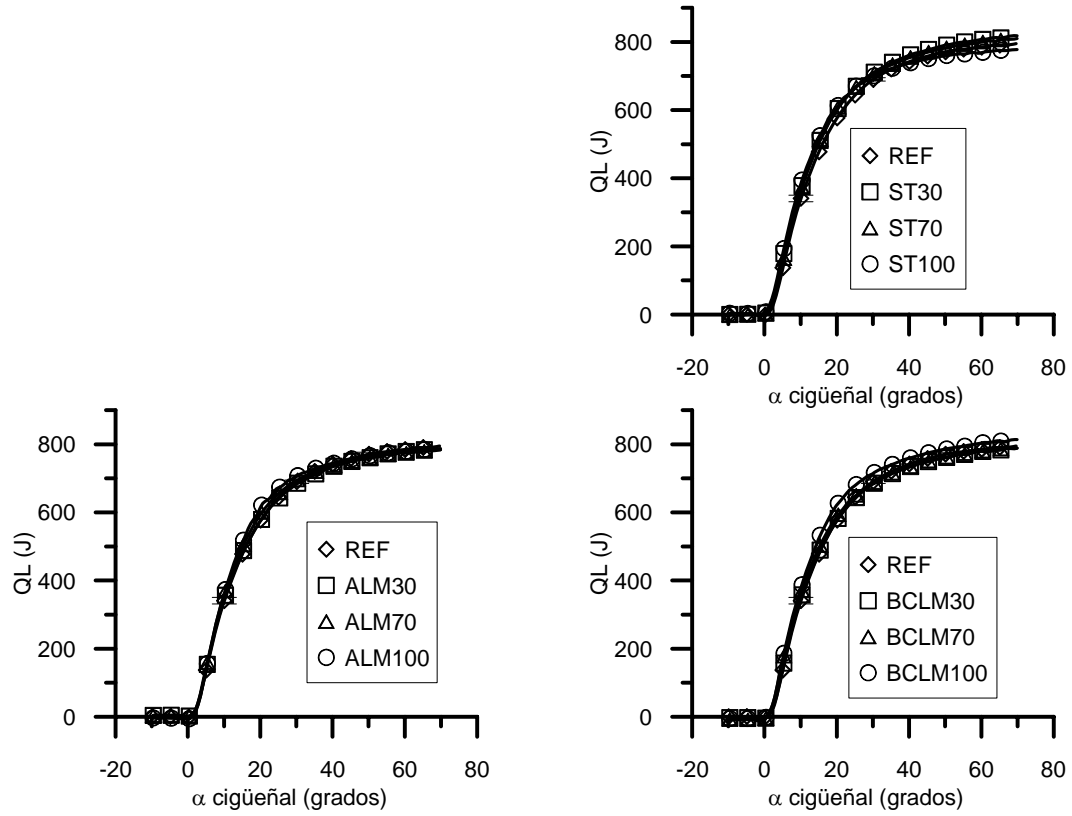


Figura B.19. Calor liberado (QL) en el modo G' ($p_{me} = 4.44$ bar).

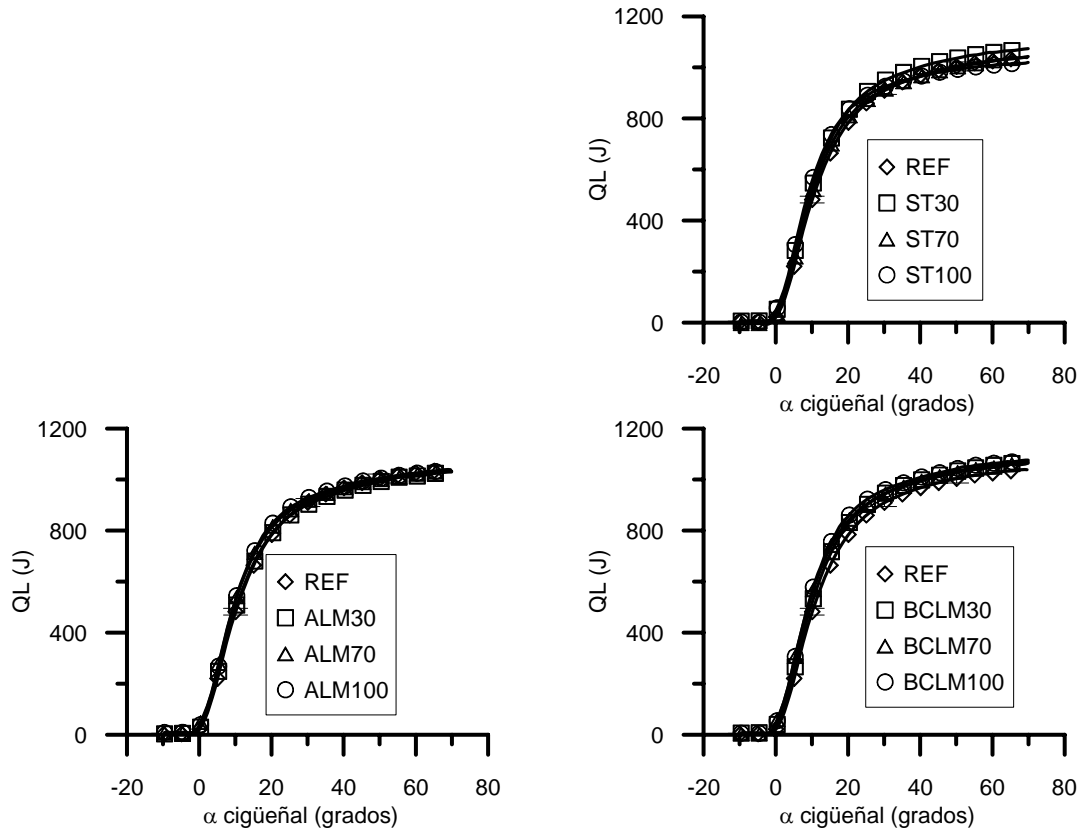


Figura B.20. Calor liberado (QL) en el modo H ($p_{me} = 6.34$ bar).

<i>C. PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES ENSAYADOS.</i>	<i>339</i>
C.1. DENSIDAD.	339
C.2. PODER CALORÍFICO.	339
C.3. VISCOSIDAD CINEMÁTICA.	339
C.4. CURVAS DE DESTILACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.	340
C.5. CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE.	340
C.6. ENTALPÍA.	341
C.7. TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA.	342
C.8. OTRAS PROPIEDADES.	343

C. PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES ENSAYADOS.

C.1. DENSIDAD.

Tabla C.1. Densidad (15 °C) de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (kg/m³).

	CID	ST	BCLM	ALM
0 % (REF)	833.5	833.5	833.5	833.5
5 %	836	835	836	836.5
10 %	838	836.5	838.5	839
30 %	849	848	847.5	851
70 %	869.5	868.5	866	871
100 %	885	883.5	880.5	886

C.2. PODER CALORÍFICO.

Tabla C.2. Poder calorífico superior de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (MJ/kg).

	CID	ST	BCLM	ALM
0 % (REF)	45.89	45.89	45.89	45.89
5 %	45.59	45.69	45.58	45.63
10 %	45.26	45.43	45.27	45.21
30 %	43.86	44.12	44.02	43.92
70 %	41.48	41.52	41.52	41.60
100 %	39.58	39.52	39.65	39.69

Tabla C.3. Poder calorífico inferior de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (MJ/kg).

	CID	ST	BCLM	ALM
0 % (REF)	42.84	42.84	42.84	42.84
5 %	42.53	42.65	42.55	42.60
10 %	42.22	42.41	42.25	42.20
30 %	40.91	41.19	41.09	41.01
70 %	38.70	38.76	38.76	38.86
100 %	36.92	36.87	37.01	37.08

Tabla C.4. Poder calorífico inferior de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (MJ/l).

	CID	ST	BCLM	ALM
0 % (REF)	35.70	35.70	35.70	35.70
5 %	35.56	35.61	35.57	35.63
10 %	35.38	35.48	35.43	35.41
30 %	34.74	34.93	34.82	34.90
70 %	33.65	33.66	33.56	33.85
100 %	32.67	32.58	32.59	32.85

C.3. VISCOSIDAD CINEMÁTICA.

Tabla C.5. Viscosidad cinemática (40 °C) de los combustibles ensayados, puros y en mezclas (cSt).

	CID	ST	BCLM	ALM
0 % (REF)	2.79	2.79	2.79	2.79
5 %	2.91	2.46	2.80	2.79
10 %	2.91	2.56	2.83	2.83
30 %	3.36	2.99	2.92	2.85
70 %	4.59	3.68	3.57	3.65
100 %	5.92	4.92	4.58	4.40

C.4. CURVAS DE DESTILACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Tabla C.6. Curvas de destilación de los combustibles puros ensayados (°C).

	REF	CID	ST	BCLM	ALM
IBP	183	280	298	260	290
5 %		318	323	305	310
10 %	200	323	326	330	334
20 %	220	325	328	333	345
30 %	235	330	329	335	347
40 %	255	332	330	335	349
50 %	270	333	331	338	351
60 %	280	335	332	341	352
70 %	295	336	334	345	353
80 %	315	337	336	348	354
85 %		338	338	350	355
90 %	350	340	339	353	355
95 %	350				
FBP	361				

C.5. CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE.

Tabla C.7. Calor específico a presión constante de los combustibles puros ensayados (J/kgK).

	REF	CID	ST	BCLM	ALM
300 K	1498.13	1496.47	1492.96	1488.20	1481.77
350 K	1731.24	1696.76	1693.02	1688.23	1681.42
400 K	1948.38	1883.83	1879.80	1874.85	1867.57
450 K	2150.27	2058.19	2053.83	2048.63	2040.79
500 K	2337.61	2220.37	2215.66	2210.11	2201.65
550 K	2511.13	2370.89	2365.82	2359.85	2350.74
600 K	2671.52	2510.28	2504.83	2498.41	2488.62
650 K	2819.51	2639.06	2633.24	2626.34	2615.86
700 K	2955.82	2757.76	2751.57	2744.19	2733.05
750 K	3081.14	2866.89	2860.35	2852.53	2840.75
800 K	3196.20	2966.99	2960.13	2951.90	2939.55
850 K	3301.70	3058.57	3051.44	3042.86	3030.00
900 K	3398.37	3142.17	3134.80	3125.97	3112.69
950 K	3486.91	3218.30	3210.75	3201.77	3188.19
1000 K	3568.03	3287.49	3279.82	3270.84	3257.07
1050 K	3642.46	3350.27	3342.56	3333.71	3319.91
1100 K	3710.90	3407.15	3399.48	3390.95	3377.28
1150 K	3774.07	3458.66	3451.13	3443.11	3429.76
1200 K	3832.67	3505.33	3498.03	3490.75	3477.91
1250 K	3887.43	3547.68	3540.72	3534.42	3522.32
1300 K	3939.05	3586.24	3579.74	3574.67	3563.55
1350 K	3988.25	3621.52	3615.61	3612.06	3602.19
1400 K	4035.74	3654.05	3648.87	3647.15	3638.80
1450 K	4082.23	3684.36	3680.06	3680.49	3673.95
1500 K	4128.44	3712.97	3709.70	3712.63	3708.23
1550 K	4175.09	3740.40	3738.33	3744.14	3742.20
1600 K	4222.87	3767.19	3766.48	3775.56	3776.44
1650 K	4272.51	3793.84	3794.69	3807.45	3811.52

1700 K	4324.72	3820.89	3823.48	3840.37	3848.02
1750 K	4380.21	3848.86	3853.40	3874.86	3886.51
1800 K	4439.70	3878.28	3884.97	3911.50	3927.56
1850 K	4503.89	3909.67	3918.74	3950.82	3971.75
1900 K	4573.51	3943.54	3955.22	3993.39	4019.65
1950 K	4649.26	3980.44	3994.96	4039.76	4071.84
2000 K	4731.85	4020.88	4038.48	4090.48	4128.88
2050 K	4822.01	4065.38	4086.33	4146.12	4191.36
2100 K	4920.44	4114.47	4139.03	4207.22	4259.84
2150 K	5027.85	4168.67	4197.12	4274.34	4334.91
2200 K	5144.97	4228.51	4261.12	4348.03	4417.13
2250 K	5272.50	4294.51	4331.59	4428.86	4507.07
2300 K	5411.15	4367.20	4409.04	4517.37	4605.32
2350 K	5561.64	4447.09	4494.01	4614.12	4712.44
2400 K	5724.68	4534.72	4587.03	4719.66	4829.01
2450 K	5900.98	4630.61	4688.64	4834.56	4955.61
2500 K	6091.27	4735.28	4799.37	4959.36	5092.80

C.6. ENTALPÍA.

Tabla C.8. Entalpía de los combustibles puros ensayados (kJ/kg).

	REF	CID	ST	BCLM	ALM
300 K	-1147.79	-2132.05	-2105.07	-2034.31	-1977.39
350 K	-1152.21	-2124.76	-2097.95	-2027.58	-1971.01
400 K	-1139.98	-2103.37	-2076.72	-2006.70	-1950.45
450 K	-1112.11	-2068.71	-2042.21	-1972.49	-1916.54
500 K	-1069.53	-2021.53	-1995.19	-1925.74	-1870.10
550 K	-1013.19	-1962.60	-1936.43	-1867.22	-1811.89
600 K	-943.96	-1892.64	-1866.64	-1797.67	-1742.66
650 K	-862.69	-1812.36	-1786.54	-1717.81	-1663.12
700 K	-770.20	-1722.41	-1696.79	-1628.30	-1573.97
750 K	-667.27	-1623.46	-1598.05	-1529.82	-1475.86
800 K	-554.64	-1516.13	-1490.94	-1422.98	-1369.43
850 K	-433.02	-1401.00	-1376.05	-1308.38	-1255.27
900 K	-303.08	-1278.64	-1253.96	-1186.60	-1133.97
950 K	-165.46	-1149.61	-1125.21	-1058.18	-1006.06
1000 K	-20.75	-1014.41	-990.31	-923.64	-872.06
1050 K	130.46	-873.54	-849.76	-783.47	-732.46
1100 K	287.67	-727.45	-704.01	-638.13	-587.72
1150 K	450.37	-576.60	-553.51	-488.04	-438.27
1200 K	618.10	-421.38	-398.65	-333.62	-284.51
1250 K	790.44	-262.19	-239.83	-175.25	-126.81
1300 K	967.00	-99.38	-77.40	-13.27	34.49
1350 K	1147.44	66.72	88.31	151.99	199.06
1400 K	1331.43	235.79	256.99	320.25	366.63
1450 K	1518.70	407.56	428.38	491.22	536.93
1500 K	1709.01	581.77	602.22	664.68	709.73
1550 K	1902.13	758.20	778.29	840.41	884.84
1600 K	2097.91	936.64	956.40	1018.23	1062.08
1650 K	2296.20	1116.92	1136.37	1197.99	1241.31

1700 K	2496.90	1298.88	1318.05	1379.55	1422.42
1750 K	2699.94	1482.41	1501.35	1562.81	1605.31
1800 K	2905.30	1667.41	1686.16	1747.71	1789.94
1850 K	3112.98	1853.80	1872.42	1934.19	1976.27
1900 K	3323.02	2041.54	2060.09	2122.24	2164.30
1950 K	3535.49	2230.62	2249.18	2311.88	2354.06
2000 K	3750.52	2421.04	2439.69	2503.14	2545.62
2050 K	3968.24	2612.84	2631.66	2696.08	2739.05
2100 K	4188.84	2806.07	2825.18	2890.80	2934.47
2150 K	4412.53	3000.82	3020.33	3087.43	3132.03
2200 K	4639.58	3197.21	3217.24	3286.10	3331.89
2250 K	4870.28	3395.37	3416.06	3487.01	3534.26
2300 K	5104.94	3595.46	3616.96	3690.34	3739.38
2350 K	5343.93	3797.69	3820.16	3896.35	3947.48
2400 K	5587.66	4002.27	4025.88	4105.28	4158.87
2450 K	5836.54	4209.43	4234.37	4317.43	4373.86
2500 K	6091.05	4419.45	4445.93	4533.11	4592.80

C.7. TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA.

Tabla C.9. Temperatura adiabática de llama de los combustibles puros ensayados (K).

	REF	CID	ST	BCLM	ALM
<i>Fr</i> = 0.90	2654.14	2646.32	2649.17	2649.20	2651.02
<i>Fr</i> = 0.91	2664.99	2657.03	2659.84	2659.88	2661.70
<i>Fr</i> = 0.92	2675.43	2667.26	2670.07	2670.11	2671.93
<i>Fr</i> = 0.93	2685.39	2677.01	2679.82	2679.86	2681.68
<i>Fr</i> = 0.94	2694.79	2686.28	2689.06	2689.09	2690.88
<i>Fr</i> = 0.95	2703.65	2694.93	2697.75	2697.75	2699.53
<i>Fr</i> = 0.96	2711.89	2703.03	2705.78	2705.81	2707.60
<i>Fr</i> = 0.97	2719.51	2710.48	2713.26	2713.26	2715.05
<i>Fr</i> = 0.98	2726.45	2717.28	2720.06	2720.06	2721.85
<i>Fr</i> = 0.99	2732.70	2723.39	2726.17	2726.17	2727.96
<i>Fr</i> = 1.00	2738.19	2728.78	2731.53	2731.56	2733.35
<i>Fr</i> = 1.01	2743.00	2733.42	2736.20	2736.23	2738.02
<i>Fr</i> = 1.02	2746.98	2737.30	2740.11	2740.11	2741.93
<i>Fr</i> = 1.03	2750.14	2740.39	2743.20	2743.27	2745.09
<i>Fr</i> = 1.04	2752.54	2742.65	2745.57	2745.61	2747.46
<i>Fr</i> = 1.05	2754.19	2744.16	2747.12	2747.18	2749.07
<i>Fr</i> = 1.06	2755.01	2744.92	2747.94	2747.94	2749.90
<i>Fr</i> = 1.07	2755.05	2744.92	2747.97	2748.01	2750.00
<i>Fr</i> = 1.08	2754.39	2744.16	2747.32	2747.36	2749.38
<i>Fr</i> = 1.09	2753.02	2742.72	2745.95	2746.02	2748.08
<i>Fr</i> = 1.10	2750.96	2740.66	2743.96	2744.03	2746.15
<i>Fr</i> = 1.11	2748.35	2737.98	2741.35	2741.42	2743.61
<i>Fr</i> = 1.12	2745.19	2734.76	2738.26	2738.26	2740.52
<i>Fr</i> = 1.13	2741.49	2730.98	2734.58	2734.62	2736.95
<i>Fr</i> = 1.14	2737.37	2726.79	2730.50	2730.53	2732.90
<i>Fr</i> = 1.15	2732.77	2722.23	2725.97	2726.04	2728.47
<i>Fr</i> = 1.16	2727.89	2717.25	2721.09	2721.16	2723.63
<i>Fr</i> = 1.17	2722.60	2711.96	2715.94	2715.94	2718.52

Fr = 1.18	2717.11	2706.40	2710.45	2710.45	2713.06
Fr = 1.19	2711.34	2700.63	2704.68	2704.75	2707.39
Fr = 1.20	2705.30	2694.59	2698.74	2698.78	2701.45

C.8. OTRAS PROPIEDADES.

Tabla C.10. Otras propiedades del combustible de referencia (REF).

Características	Unidades	Resultado
Número de cetano		52.9
Punto de inflamación	°C	68.5
POFF	°C	-7
Contenido de azufre	mg/kg	267
Corrosión al cobre		1a
Resid. carbonoso (10% final dest.)	% masa	0.02
Contenido de cenizas	% masa	< 0.0025
Contenido de agua	% masa	0.004
Índice de neutraliz.(acidez fuerte)	mg KOH/g	0.01

Tabla C.11. Otras propiedades de los biodiesel puros ensayados.

Características	Unidades	CID	ST	BCLM	ALM
POFF	°C	0	1	-3	-1
Contenido de agua	% masa	0.0621	0.056	0.0795	0.059
Índice de acidez	mg KOH/g	0.69	0.64	0.98	0.6